UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Ausgegeben am 16. August 1954

Band 137 JULI 1954 Heft 2/3

SEP 20 '54

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Kristallographischen Institut der Phillipps-Universität Marburg

Lenné, H.-U., Ein angenähertes Modell der Polyisobutylen-Struktur (mit 9 Abb.) . . . 65

Aus dem Kristallographischen Institut der Phillipps-Universität Marburg

Lenné, H.-U., Röntgenstrahluntersuchungen an mehrfach umgereckter Polycaprolactamfolie (mit 10 Abb.) 71

Aus dem Laboratorium der Norddeutschen Seekabelwerke A.G., Nordenham

Kortsch, W., Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln. II. Mitteilung (mit 8 Abb.) 74

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabel-Werke Aktiengesellschaft, Hannover

Hartmann, A. und F. Glander, Zur Kenntnis des Geliervorganges von Polyvinylchlorid mit Weichmachern (mit 9 Abb.) 79

From the Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur

Gupta, S. L., Comparative Study of the Effect of some Macro-Molecules and Some Simple Molecules on Dropping Mercury Electrode Capacity (with 16 figures) 86

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Saito, S., Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln. Teil I: Die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und Netzmittel (mit 4 Abb.) 93

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Saito, S., Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln. Teil II: Komplexbildung zwischen Polymeren und Detergent (mit 4 Abb.) 98

Aus den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A. G., Forschung V, Oberbruch

Schurz, J., Die Hagenbach-Couette-Korrektur für spezifische Viskosität 103

von Antropoff, A. (Bonn), Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. VI. Bestimmung der Dichte der Kohle mit flüssigem Stickstoff als Pyknometerflüssigkeit, und Korrektur

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

der früher erhaltenen Adsorptionswerte (mit 2 Abb.) 105

von Antropoff, A. (Bonn), Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. VII. Versuch einer theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse (mit 5 Abb.) 108

Aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde an der Techn. Hochschule Aachen

Jebsen-Marwedel, H., „Dynaktive" Flüssigkeitspaare (mit 2 Abb.) 118

Aus dem Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens und Halske AG., Berlin

Schaffs, W., Das Problem der rhythmischen Kristallisationen und der rhythmischen chemischen Reaktionen in Kolloidchemie und Biologie (mit 4 Abb.) 121

Aus dem Labor „Hochpolymere" am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Jäckel, K., Ein Beitrag zur Kaltverstreckung der Hochpolymeren (mit 29 Abb.) 130

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Chemistry Laboratories, University of Delhi, India

Jha, S. D., Viscous flow in supersaturated solutions 162

From the Applied Physical Chemistry Laboratories, Imperial College of Science, London S. W. 7

Jha, S. D., Crystallisation and conversion of thin films of pure and mixed hydroxides . . 163

Tagungsberichte

Jäckel, K. (Marburg/Lahn), Tagungsbericht über das „Erweiterte Kolloquium des staatlichen Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie" in Freiburg/Breisgau, 8. bis 10. April 1954 164

Stauff, J. (Frankfurt/Main), Bericht über die 53. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie in Bayreuth vom 28.—29. Mai 1954 166

Bücherbesprechungen 168

Referate 169

Autoren-Register 185

Sach-Register 190

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge und wissenschaftliche Kurzberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstraße 14,** Tagungsberichte, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. Joachim Stauff, Bad Soden/Ts., Waldstraße 25 a,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstraße 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 137 | Juli 1954 | Heft 2/3

Aus dem Kristallographischen Institut der Philipps-Universität Marburg

Ein angenähertes Modell der Polyisobutylen-Struktur

Von Horst-Udo Lenné

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1954)

Die ersten röntgenographischen Untersuchungen zur Struktur des Polyisobutylens (Oppanols) stammen von Brill und Halle (1938). Deren Beobachtungen wurden durch die Untersuchungen von Fuller, Frosch und Pape (1940) bestätigt und in Richtung auf eine Strukturaufklärung fortgesetzt. Sie finden als Elementarzelle eine rhombische mit $a = 6{,}94$ Å, $b = 11{,}96$ Å, $c = 18{,}63$ Å. Da $b = \sqrt{3}\,a$ ist (Abb .1), läßt sich das Röntgendiagramm auch in einer größeren hexagonalen Zelle indizieren, jedoch wurde bereits von Fuller und Mitarb. erkannt, daß die Struktur nicht hexagonal sein kann, da die Anzahl der Monomeren innerhalb einer Kettenperiode, die parallel der c-Translation liegt, nur 8 beträgt und nur 2 Ketten in der rhombischen Zelle vorhanden sind. Fuller und Mitarb. zeigen, daß die Grundmoleküle nach dem

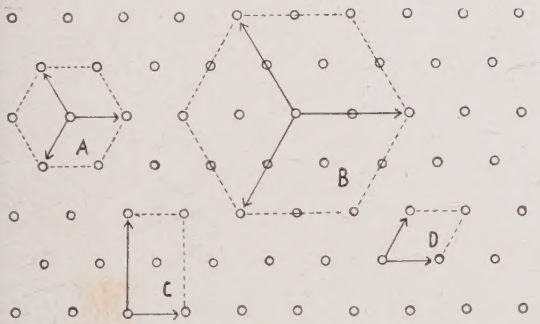


Abb. 1. Projektion (schematisch) der Molekülketten auf ihre Normalebene und verschiedene Einheitszellen:
A die kleinste (hexagonale) Zelle (mit einer Kette), mit der sich fast alle Äquatorreflexe indizieren lassen;
B die hexagonale Zelle (mit 4 Ketten), mit der sich alle Reflexe des Diagramms indizieren lassen;
C die kleinste (rhombische) Zelle (mit 2 Ketten), mit der sich alle Reflexe des Diagramms indizieren lassen. Alle Ketten in den Zellecken unter sich bzw. alle in den Zellmitten unter sich bilden je eine Klasse translatorisch identisch gelegener Ketten. Jede Kette der einen Klasse hat 2 Nachbarn derselben und 4 Nachbarn der anderen Klasse;
D die monokline Zelle, die durch dichteste Packung von Schrauben entsteht. Auch mit dieser Zelle lassen sich fast alle Äquatorreflexe indizieren.

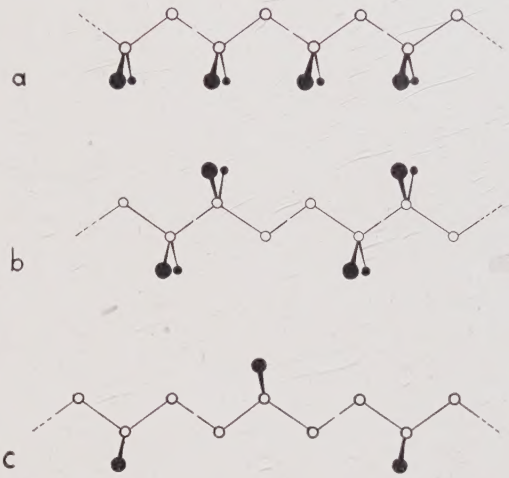


Abb. 2. Polymerisationsschemata (Hauptkette ideal gestreckt):
a: Kopf-Schwanz, "head-to-tail";
b: Kopf-Kopf, "head-to-head, tail-to-tail";
c: Umlagerung eines H-Atoms von 3 nach 1, jeder monomere Rest liefert somit 3 Glieder der Hauptkette.

Schema der Abb. 2a polymerisieren, also zu einer Kohlenwasserstoffkette, in der jedes zweite C-Atom 2 Methylgruppen trägt. Im ideal gestreckten Zustand hätte die Kette eine Periode von 2,52 Å. Dieser Wert ist aber weder der experimentell gefundene, nämlich 18,63 Å, noch läßt er sich ganzzahlig in diese Gitterperiode einbauen, weshalb Fuller und Mitarb. eine Verdrillung der Kette derart annehmen, daß nach 8 Kettengliedern eine volle Umdrehung vollendet ist. Sie geben dafür eine Periode an, „which agree with the observed fiber period (18,63 Å)". Als Raumgruppe der Gesamtstruktur geben sie die rhombische Gruppe $P\,2_1 2_1 2_1$ an.

Unsere Untersuchungen waren darauf gerichtet, ob evtl. doch eine hexagonale oder rhomboedrische Struktur möglich ist, was nur dann der Fall sein kann, wenn die Kette entweder 6 oder 9 Monomere enthält. Die normale (makroskopische) Dichte-

messung am ungedehnten Oppanol ergibt verglichen mit den Zelldimensionen unter der Annahme einer gleichen Dichtezunahme wie bei der Dehnung von Kautschuk (3 %) ziemlich genau 8 Monomere (Fuller und Mitarb.). Da die makroskopisch gemessene Dichte meist niedriger als die röntgenographisch ermittelte liegt, kann der Fall 6 Monomere von vornherein ausscheiden, obwohl er rein geometrisch möglich wäre, dann nämlich, wenn die Polymerisation im Sinne einer Tautometrie nach dem Schema der Abb. 2c erfolgen würde. Auch der Fall 9 Monomere ist geometrisch denkbar (bei dem ersten Polymerisationsschema). In beiden Fällen müßte man die Hauptkette so formieren, daß jede 2. C—C-Bindung parallel der Hauptachse liegt; die nötige Verdrillung, die erst nach 6 bzw. 9 Monomeren die Periode herstellt, kann ohne weiteres angenommen werden. Die Projektion zweier benachbarter C—C-Bindungen auf die Hauptachse der Struktur hat somit die Länge 2,05 Å, die Periode also die Länge 18,45 Å, was mit der Beobachtung bestens übereinstimmt. Die Kette besäße dann zumindest angenähert eine 3- oder 6zählige-Schraubenachse, so daß von den Reflexen *00 l* solche mit $l = 3\,n$ $(6\,n)$ durch besondere Intensität ausgezeichnet sein müßten im eklatanten Widerspruch zur Beobachtung, denn es treten alle Reflexe $(00\ 2\,n)$ auf, von denen diejenigen mit $l = 4\,n$ intensitätsmäßig auffallen. Von den Reflexen mit ungeradem l treten nur *003* (sehr schwach) und möglicherweise auch *007* (äußersts chwach) auf. Außerdem würden wahrscheinlich die Schichtlinien mit $l = 3\,n$ als ganzes intensitätsmäßig ausgezeichnet sein, was aber nur für die 3. Schichtlinie der Fall ist. Weiterhin ist nicht einzusehen, warum sich diese Kettenmodelle durch weiteren Zug nicht noch verlängern lassen sollten. Aus diesen Gründen müssen wir diese beiden Kettenmodelle mit 6 bzw. 9 Monomeren pro Periode verwerfen.

Es sei noch kurz das bereits von Fuller und Mitarb. diskutierte und abgelehnte Modell mit der head-to-head, tail-to-tail-Bindung in der Kette nach dem Schema der Abb. 2b besprochen, was bereits aus Gründen des Polymerisationsmechanismus kaum in Frage kommt. Außer einigen dagegensprechenden röntgenographischen Befunden scheint uns das wesentliche Argument gegen dieses Modell darin zu liegen, daß der tiefste Energiezustand für dieses Modell zweifellos beim gestreckten Zustand

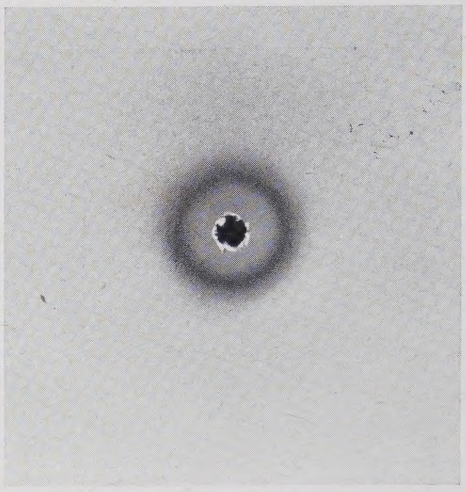


Abb. 3. Röntgenaufnahme des ungestreckten Oppanols (zylindrische Kamera)

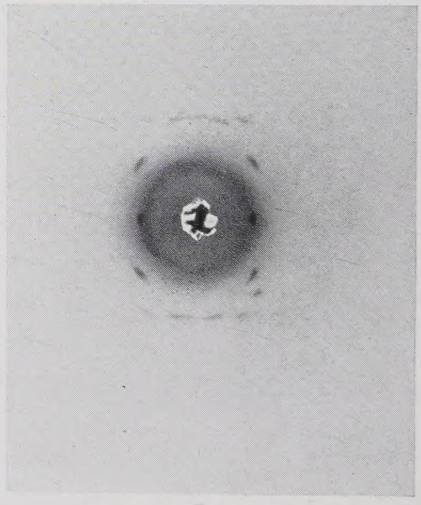


Abb. 4. Röntgenaufnahme des etwa 8fach gestreckten Oppanols

der Hauptkette erreicht wird, so daß die notwendige Verkürzung von 20,16 Å auf 18,63 Å völlig unerklärlich bleibt.

Außer der 3. Schichtlinie sind als besonders intensiv hervorzuheben (Abb. 5 und 6): 5., 8., 11., 13. und 16. Schichtlinie*). Die Intensität der 8. und 16. Schichtlinie ergibt in der Tat eine Achtelung der Periode, wie von Fuller und Mitarb. angenommen. Das starke Auftreten der 3., 5., 11. und 13. Schichtlinie deutet jedoch darauf hin, daß etwa die Länge 3/8 der Periode, also etwa

*) Die untersuchten Oppanolproben erhielt ich von der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen a. Rh., wofür ich an dieser Stelle bestens danke.

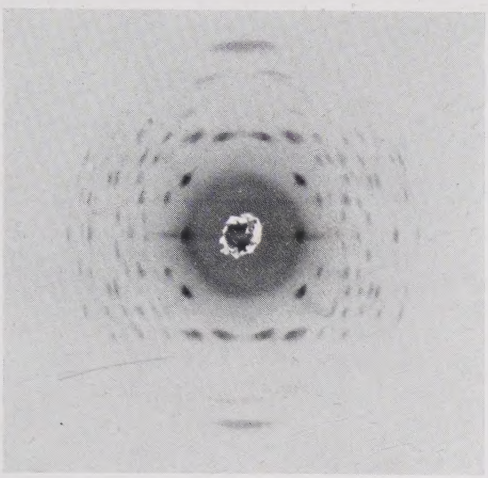


Abb. 5. Röntgenaufnahme des bis dicht unter die Reißgrenze gestreckten Oppanols (fast 14fach gestreckt)

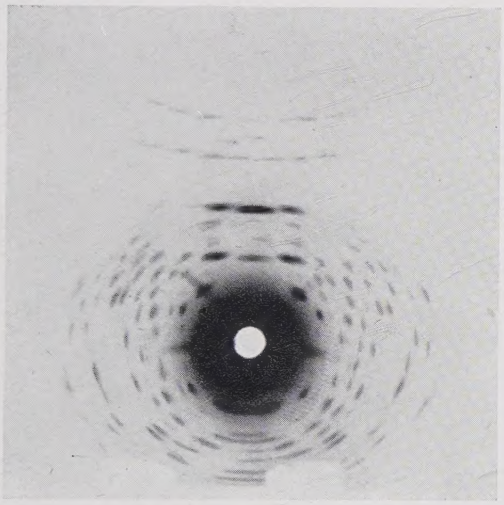


Abb. 6. Röntgenaufnahme des Oppanols wie bei Abb. 5, jedoch Achse gegen Primärstrahl geneigt. Es treten intensitätsmäßig hervor: 0., 3., 5., 8., 11., 13. und 16. Schichtlinie, letztere in der Reproduktion nicht mehr erkennbar

7 Å in Richtung der Kettenperiode ausgezeichnet sein dürfte, d. h. also, daß in der Struktur der Kette außer der exakten Translation von 18,63 Å ein Bauelement von etwa der Länge 7 Å enthalten sein dürfte. Weiterhin lassen sich die Äquatorreflexe bis auf sehr wenige sehr schwache Reflexe in einer rein hexagonalen Zelle mit der kleinen Rhombenkante (6,94 Å) als Translation indizieren. Das ist aber nur möglich, wenn die Projektion der Ketten auf ihre Normalebene der Kreissymmetrie möglichst angenähert ist, da der Kette selbst wegen der 8 Glieder pro Periode ein hexagonales Element fehlt. Da in der Periode 16 Methylgruppen und 16 C-Atome der Hauptkette enthalten sind, so ergibt sich die beste Annäherung an die Kreissymmetrie, wenn sowohl die Projektion der Hauptkette als auch die Projektion der Methylgruppen jeweils ein möglichst regelmäßiges 16-Eck bilden. Dies ist aber nur möglich, wenn die 8 Monomeren eine möglichst regelmäßige 8zählige Schraubenachse aufbauen.

Geometrische Überlegungen zeigen, daß die 8zählige Schraubenachse nur dann erst nach 8 Molekülen eine volle Periode ergeben kann, wenn es sich um eine 8_1-, 8_3-, 8_5- oder 8_7-Achse handelt (in den anderen Fällen wird bereits nach 4 oder 2 Molekülen eine [kleinere] Periode erreicht), mit anderen Worten: wenn beim Fortschreiten um $^1/_8$ der Periode sich die Kette um A: 45°, B: 135°, C: 225°, D: 315° verdrillt hat (Abb.7). Die Fälle *A* und *D* bzw. *B* und *C* sind nicht enantiomorph, wie man sowohl aus Abb. 7 als auch aus folgender Überlegung erkennt: der völlig regelmäßige Aufbau der Hauptkette wird erreicht, wenn deren 16 C-Atome eine regelmäßige 16zählige Schraube bilden; der Fall *A* entspricht dann einer 16_7-, *B* einer 16_5-, *C* einer 16_3- und *D* einer 16_1-Achse. Im Fall *C* und *D* wird der Tetraederwinkel (109,5°) überschritten, so daß diese Fälle ausscheiden. Die Fälle *A* und *B* seien nun genauer diskutiert. (Die Verdrillung 45° [Fall *A*] haben Fuller und Mitarb. angenommen.)

Beim regelmäßigen (16zähligen) Aufbau der Zentralkette ergibt sich im Fall *A* eine Periode von 19,92 Å, im Fall *B* von 17,76 Å (in allen diesen geometrischen Erörterungen wird konstanter Valenzwinkel [109,5°] und konstanter C—C-Abstand [1,54 Å] vorausgesetzt). Eine Verkürzung beider Modelle mit Abbau der 16zähligen Symmetrie auf eine noch streng 8zählige läßt sich ohne weiteres erreichen (Übergangszustand zu dem Kettenmodell, bei dem jede 2. C—C-Bindung parallel der Hauptachse liegt; Abb. 7A′). Jedoch zeigen die Röntgenaufnahmen, daß die 8zählige Schraubensymmetrie zumindest auf eine 2zählige abgebaut wird und daß auch diese noch etwas gestört sein muß (Auftreten der Reflexe *003* und evtl. *007*). Ein derartiger Symmetrieabbau ist aber im Modell *A* nicht recht verständlich, da hier, wie soeben erläutert, die notwendige Verkürzung ohne Abbau der 8zähligen Symmetrie möglich ist. Im Modell *B* ist dagegen eine Verlängerung der

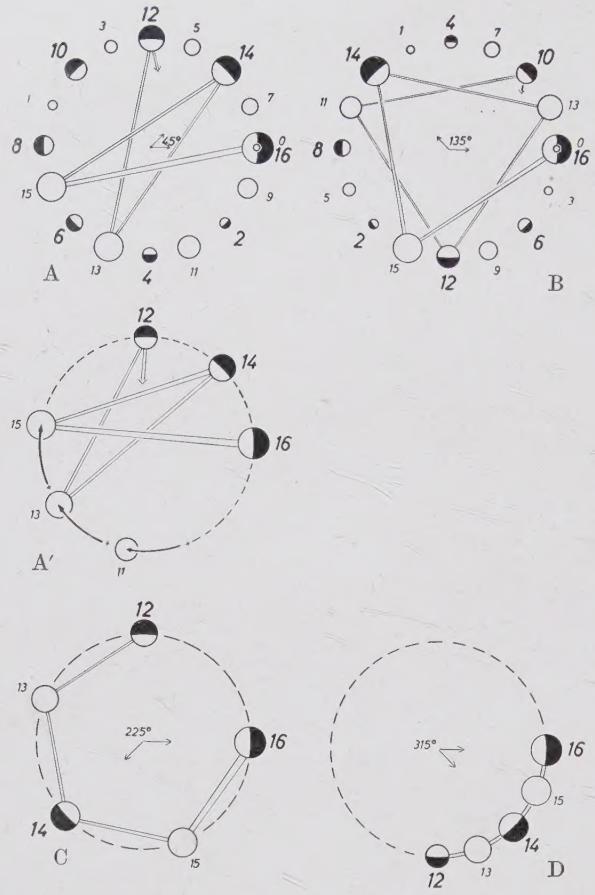


Abb. 7. Projektionen der Hauptketten der Modelle A—D auf die Normalebene. Die halb gefüllten Kreise tragen je 2 Methylgruppen; die Zahlen geben die Höhen über der Normalebene an. Die Durchmesser der verschiedenen Figuren sind nicht maßstabsgetreu zueinander (vgl. Abb. 8b)
Teilfigur A' gibt die Möglichkeit der Kettenverkürzung des Modells A wieder: alle ungerade numerierten Atome werden um den gleichen Winkel verschoben, bleiben aber auf demselben Kreis liegen. Die Winkelhalbierenden der Tetraederwinkel schneiden nicht mehr die Hauptachse

hochsymmetrischen Kette erforderlich, die ohne Symmetrieabbau nicht möglich ist. Inwieweit sie modellmäßig erreicht werden kann, insbesondere unter Wahrung vernünftiger Abstände der Methylgruppen (s. unten), konnte bisher noch nicht angegeben werden.

Entscheidender als die bisherigen Betrachtungen dürften die Nachbarschaftsverhältnisse in den beiden Kettenmodellen sein, wobei in erster Linie nur die herausragenden Methylgruppen zu betrachten sind: im Fall A hat jede Methylgruppe vier nach Richtung und Entfernung völlig verschiedene Nachbarn: die Methylgruppe desselben Restes im Abstand 2,52 Å; zwei Gruppen je im Abstand 2,71 Å und eine im Abstand 2,33 Å. Insbesondere der letzte Abstand von 2,33 Å erscheint sehr unwahrscheinlich. Im Fall B besitzt jede Methylgruppe zwei Nachbarn im Abstand 2,52 Å und 2,59 Å (von denen der erstere zur Methylgruppe desselben Restes gehört). Die beiden Richtungen sind so entgegengesetzt, daß die 16 Methylgruppen eine fast völlig regelmäßige Schraubenlinie um die Hauptachse in drei vollen Umgängen pro Periode bilden (Abb. 8a). In diesem Modell kommt jedes 3. Grundmolekül nahezu über das jeweilige Ausgangsmolekül zu liegen (Abb. 8b), so daß tatsächlich die Länge $3 \cdot 2{,}33$ Å ≈ 7 Å nahezu eine Periode der Kette darstellt, wie oben gefordert wurde. Eine entsprechende Überlegung im Modell A ist nicht möglich.

Weitere Überlegungen betreffen den Polymerisationsmechanismus und die kautschukelastische Dehnung: die Polymerisation wird aus sterischen Gründen nicht so erfolgen, daß von vornherein ein auch nur

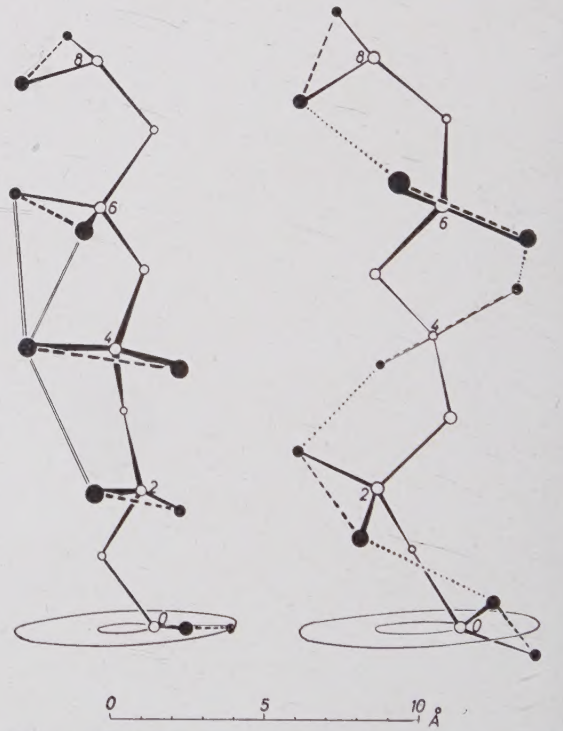


Abb. 8a. Kettenmodell A (links) und B (rechts) — jeweils $^1/_2$ Periode — in räumlicher Darstellung. Verbindungslinien der Methylgruppen desselben Restes: gestrichelt; Verbindungslinien der Methylgruppen benachbarter Reste in A: Doppellinie, in B: punktiert. Gestrichelte und punktierte Linien in B ergeben eine fast regelmäßige Schraubenlinie. In B stehen Molekül 2 und 8 beinahe übereinander

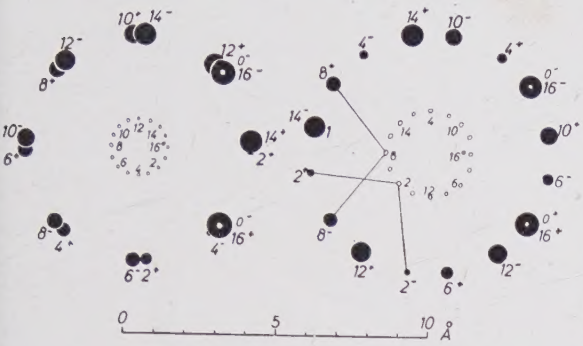


Abb. 8b. Projektion der Modelle *A* (links) und *B* (rechts) — jeweils eine ganze Periode — auf die Basis. Es wurde Wert auf die Anordnung der Methylgruppen gelegt, bezüglich der Hauptkette siehe Abb. 7. Im Modell *A* bilden die 16 Methylgruppen beinahe ein regelmäßiges 8eck, in Modell *B* dagegen ein fast regelmäßiges 16eck; im Modell *B* wird also die geforderte Kreissymmetrie besser angenähert. Wiederum erkennt man, daß Molekül 2 und 8 (durch Zeichnung der Bindungslinien hervorgehoben) angenähert eine Translation senkrecht zur Zeichenebene bilden (ebenso alle Moleküle, die durch 2 weitere voneinander getrennt sind)

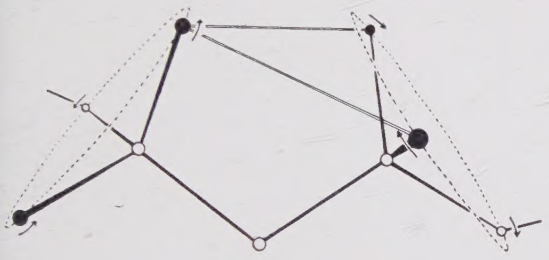


Abb. 9. Relativbewegung der Methylgruppenpaare benachbarter Reste, die zur Herstellung des Modells *A* erforderlich ist. 3 Atome der Hauptkette sind hierbei ruhend zu denken. Die Koordinationslinien aus Abb. 8a (Doppellinien) sind mitgezeichnet

nahezu gestrecktes Kettenstück entsteht. Zieht man nun eine solche völlig ungeordnete Kette, so wird eine Streckung nur so lang erfolgen können, bis die Methylgruppen benachbarter Reste durch ihre gegenseitige Berührung eine weitere Streckung verhindern. Nimmt man an, daß sich diese Gruppen bei dieser Art der Annäherung bis auf etwa den Abstand nähern können, den auch die Methylgruppen desselben Restes einhalten, nämlich bis auf 2,6 —2,5 Å, so ergibt sich genau das Modell *B* und damit auch ohne weitere Annahmen, daß gerade 8 Reste eine Periode der gestreckten Kette bilden. Zum Kettenmodell *A* gelangt man nur durch ein kompliziertes „Ineinanderdrehen" der Methylgruppenpaare (Abb. 9), dessen Wahrscheinlichkeit bedeutend geringer sein dürfte als die Bewegungsvorgänge, die zum Modell *B* führen — vorausgesetzt, daß der sehr geringe Abstand 2,33 Å überhaupt realisierbar ist. Der Gegendruck der sich berührenden und durch den Zug wohl auch etwas deformierten Methylgruppen im Modell *A* führt bei Entspannung zur Desorientierung und damit zur ständig zunehmenden Verkürzung der Kette.

Nach diesem Entwurf des wesentlichen Bausteins der Struktur, der Polyisobutylenschraube, wäre noch deren Zusammenbau zu den Kristallmizellen zu diskutieren. Aus der Schärfe und der Anzahl der Reflexe kann geschlossen werden, daß diese Mizellen eine relativ sehr gute Ordnung besitzen. Daraus folgt aber, wie auch aus chemischen Kenntnissen geschlossen werden kann, daß zwischen den Ketten keinerlei chemische Bindung vorhanden ist; denn Bindungen, die ja auch schon im ungeordneten Zustand sicher sehr häufig vorhanden wären, würden diesen guten Aufbau der Mizellen verhindern, wie es z. B. von Polyamiden bekannt ist; außerdem würden Bindungen ebenfalls dem elastischen Verhalten widersprechen. Der Aufbau zu Mizellen wird wahrscheinlich nur durch die Raumerfüllung bestimmt, wobei folgende Überlegungen nahelegen, daß alle Ketten nahezu translatorisch identisch liegen und die kürzeste Translation (6,94 Å) in der Normalebene zur Kettenachse liegt: bei jeder (eingängigen) Schraube liegt dem Grat diametral gegenüber eine Nut; legt man also gleichsinnige Schrauben in gleicher Stellung (translatorisch identisch) zusammen, so fällt stets der Grat der einen Schraube in die Nuten der 6 Nachbarschrauben, d. h. diese Packung ist für Schrauben die dichteste. Wendet man diesen Gedanken auf die (8 zählige!) Oppanolschraube an, so ergibt sich automatisch eine monokline Zelle mit dem Basiswinkel 60° und $a = b = 6{,}94$ Å und $c = 18{,}63$ Å als Kanten mit einer Kette pro Zelle (Raumgruppe $P2_1$). Dies gilt jedoch nur für die idealen Schraubenlinien. Die reale Oppanolschraube kann noch in dieser idealen herauf- oder herabgeschraubt werden, so daß die realen Schrauben nicht mehr translatorisch identisch liegen brauchen. Durch diese Freiheit können dann möglichst gleichartige Nachbarschaftsverhältnisse zwischen den Schrauben erreicht werden. Die Indizierung der gesamten Röntgenaufnahme beweist, daß in der Tat alle Schrauben in zwei gleichgroße Klassen zerfallen, in denen die

Schrauben jeweils translatorisch identisch liegen (die Indizierung ist nur in einer größeren rhombischen Zelle [$a = 6{,}94$ Å, $b = 11{,}96$ Å, $c = 18{,}63$ Å] möglich, die zwei Ketten enthält). Über das Vorhandensein von Symmetrieelementen in diesen Strukturen kann a priori nichts ausgesagt werden. Bei spezieller Wahl der Parameter können 2zählige Drehachsen, die die Ketten normal zu ihrer Achse besitzen, in die Translationsrichtungen fallen, dann erhält man die Raumgruppe $P\,222_1$; ist dies nicht der Fall, so können noch zwischen den Schrauben 2zählige Schraubenachsen erhalten bleiben, die die Schrauben der einen Klasse in die der anderen überführen, Raumgruppe $P\,2_12_12_1$. Fallen auch diese noch weg, so muß die Zelle trotz der rechten Winkel als monoklin ($P\,2_1$) angesprochen werden, wobei auch die Schraubenachse 2_1 in Kettenrichtung — wie bereits erwähnt — nur eine Näherung ist. Spiegelebenen können dagegen von vornherein ausgeschlossen werden, da bei der angebenen Vorstellung über die Schraubenpackung nur ein Schraubungssinn vorkommt. Der Abstand der Methylgruppen verschiedener Schrauben kann bei dieser Anordnung nicht kleiner als 4,07 Å werden (berechnet für die Schwerpunkte der C-Atome).

Es ist auch durchaus plausibel, daß durch die hexagonale Packung 8zähliger Schrauben die oben geforderten leichten Deformationen der Schrauben begünstigt werden können, die die ursprünglich streng 8zählige Symmetrie der Ketten auf eine nur noch nahezu 2zählige abbauen (bei einer 8zähligen Schraubenachse könnten nur $00l$-Reflexe mit $l = 8\,n$ auftreten) und außerdem die Translation von 17,76 Å auf 18,63 Å vergrößern.

Herrn Prof. Dr. C. Hermann danke ich bestens für anregende Diskussionen.

Zusammenfassung

Für das Oppanol wird ein angenähertes Strukturmodell vorgeschlagen, das das elastische Verhalten und die Erscheinungen des Röntgendiagramms qualitativ richtig zu erklären vermag:

1. Oppanol polymerisiert im Schema "head-to-tail": jedes 2. C-Atom einer Kohlenwasserstoffkette trägt 2 Methylgruppen.

2. Im gespannten Zustand liegen diese Ketten parallel der Spannungsrichtung. Sie sind dabei derart verdrillt, daß 8 Monomere mit ihren 16 Methylgruppen in einer fast regelmäßigen Schraubenlinie um die Hauptachse nach 3 Umgängen eine Translationsperiode der Kette bilden (Verkürzung der c-Translation von 20,16 Å (ideal gestreckte Kette) auf den geometrisch berechneten Wert 17,76 Å des Modells, beobachtet 18,63 Å; intensive 8. und 16. Schichtlinie). Dabei muß gefordert werden, daß sich die Methylgruppen benachbarter Monomerer bei Deformation ihrer Hüllen infolge der Spannung auf etwa denselben Abstand (2,59 Å) nähern können, den auch die beiden Methylgruppen desselben monomeren Restes einhalten (2,52 Å).

Bei dieser Anordnung bilden je 3 Moleküle nahezu eine Translation der Kette ($\sim$ 7 Å), was sich bemerkbar macht in dem intensiven Auftreten der 3., 5., 11. und 13. Schichtlinie, außer der 8. und 16.

4. Jede Schraube ist umgeben von 6 Nachbarschrauben gleichen Drehsinnes. Dadurch folgt, daß die Projektion der Achsen der Schrauben auf ihre Normalebene ein rein hexagonales Netz mit 6,94 Å als Translation bilden. Die idealisierten Schraubenlinien sind alle translatorisch identisch (Raumgruppe P 2_1). Die realen Oppanolschrauben haben innerhalb der idealisierten noch Bewegungsfreiheit. Das Röntgendiagramm ergibt als kleinste Zelle eine pseudorhombische mit $a = 6{,}94$ Å, $b = 11{,}96$ Å ($b = \sqrt{3}\,a$). In der c-Richtung liegt eine angenäherte 2_1-Achse, in bzw. parallel den Basisrichtungen können bei spezieller Parameterwahl 2- bzw. 2_1-Achsen liegen. In diesen Fällen erhält man die rhombischen Gruppen P 222_1 bzw. P $2_12_12_1$.

5. Da die Projektionen der Elektronenverteilung sowohl der Hauptkette als auch der Methylgruppen fast regelmäßige 16-Ecke ergeben, also annähernd Kreissymmetrie besitzen, erscheinen im Äquator des Röntgendiagramms fast ausschließlich Reflexe, die sich in der oben angegebenen kleinen hexagonalen Zelle indizieren lassen.

6. Sowohl durch die quasihexagonale Packung oktagonaler Schrauben als auch durch die äußere Spannung verursacht, muß man leichte Deformationen der Schrauben annehmen, die mit dem Abbau der 8zähligen Schraubensymmetrie auf eine nur noch beinahe 2zählige die c-Translation von dem geometrisch berechneten Wert auf den beobachteten erhöhen.

7. Das kautschukelastische Verhalten läßt sich aus dem Gegendruck der deformierten Methylgruppen und der dann folgenden Desorientierung der Ketten und Mizellen zwanglos erklären.

Andere Strukturmodelle des Oppanols werden diskutiert und mit vorstehendem Vorschlag verglichen.

Literatur

Brill und Halle, Naturwissensch. **26**, 12 (1938).

Fuller, Frosch und Pape, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1905 (1940).

Aus dem Kristallographischen Institut der Philipps-Universität Marburg

Röntgenstrahluntersuchungen an mehrfach umgereckter Polycaprolactamfolie

Von Horst-Udo Lenné

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1954)

Eine in einer Richtung gereckte Polyamidfolie der ω-Aminocapronsäure (Perlon) ergibt das bekannte Faser-Röntgendiagramm (Abb. 4). Die Meridianreflexe bzw. Schichtlinienabstände ergeben sehr genau die Länge des monomeren Restes: die Ketten liegen also innerhalb der Mizellen parallel zur Streckrichtung und bilden nach Angabe von C. Hermann und R. Brill (1943) mit den sie verbindenden Wasserstoffbrücken „Rostebenen" (Abb.3), in denen auch nahezu die Molekülebenen liegen (Abb. 2). Der Abstand der Rostebenen voneinander beträgt 3,77 Å und ergibt den Reflex A_2 (200), (020) des Äquators. (Indizes bezogen auf das Achsentripel a_1, a_2, c). Der Abstand der Moleküle innerhalb des Rostes bestimmt im wesentlichen den Reflex A_1 (220) des Äquators. Insgesamt erhält man eine monokline Zelle mit $a_1/2 = 4{,}83$ Å, $a_2/2 = 4{,}86$ Å, $(a_1 \approx a_2)$, $b/2 = 4{,}16$ Å, $c = 17{,}0$ Å (Hauptachse); $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 65°$, $\gamma_0 = 50°$ (Abb. 1). Die Mizellen mit dieser Struktur haben nach einfacher Reckung der Probe jedoch nur die c-Achse gemeinsam, die a- und b-Achse sind beliebig orientiert, so daß jeder Reflex (außer den Meridianreflexen [*00 l*]) im reziproken Raum durch einen Ring repräsentiert wird (im folgenden „Texturring" genannt), die alle die Hauptachse (= Reckrichtung) als Rotationsachse be-

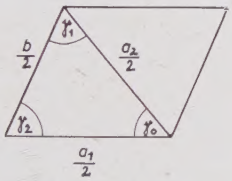


Abb. 1. Basisfläche der monoklinen Zelle des Polycaprolactamgitters; Hauptachse ⊥ Zeichenebene; nach Brill, l. c.

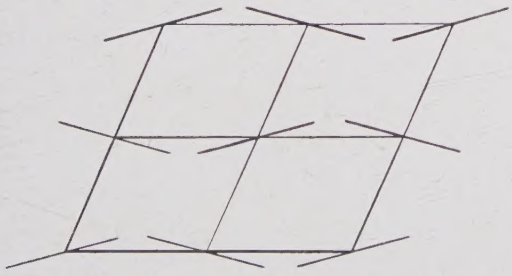


Abb. 2. Schematische Zeichnung der gegenseitigen Lage der Kohlenstoffketten (schräg liegende Striche) in der Projektion auf die Basis; nach Brill, l. c.

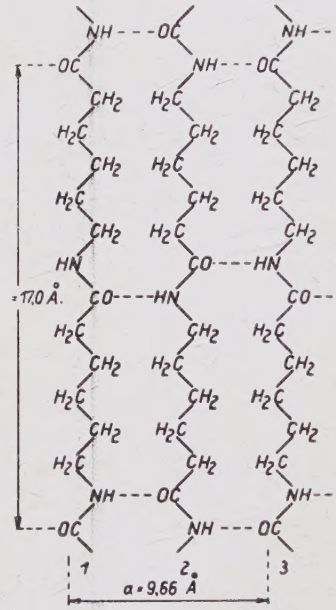


Abb. 3. (*010*)-Ebene des Polycaprolactams (Rostebene); nach Brill, l. c.

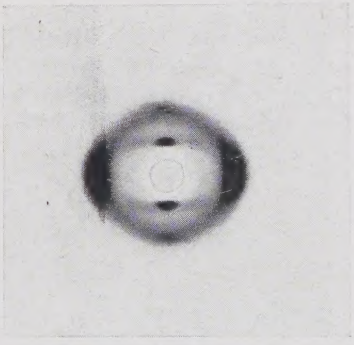


Abb. 4. Röntgendiagramm der primär gereckten (gelagerten) Folie, Primärstrahlrichtung PS. Die Reflexe A_1 und A_2 des Äquators sind in der Reproduktion schlecht aufgelöst. Abstand Präparat—Film 30 mm, *Cu* K_α-Strahlung, monochromatisch

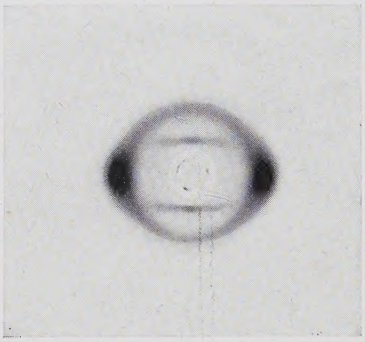


Abb. 5. Einmal umgereckte Folie; sonst wie Abb. 4

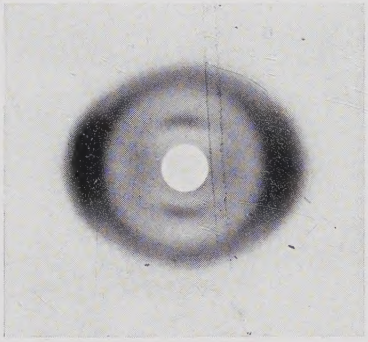


Abb. 6. Viermal umgereckte Folie, Primärstrahlrichtung PS; *Cu*-Strahlung (Ni-gefiltert), Abstand Präparat—Film 40 mm

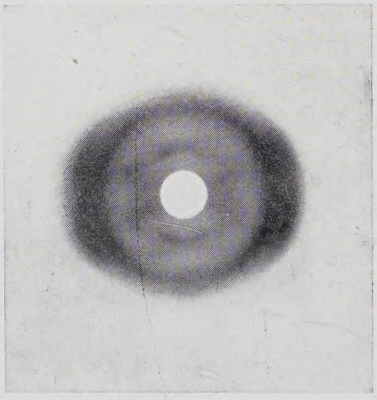


Abb. 7. Zehnmal umgereckte Folie; sonst wie Abb. 6

Abb. 7a: wie Abb. 7; hart kopiert

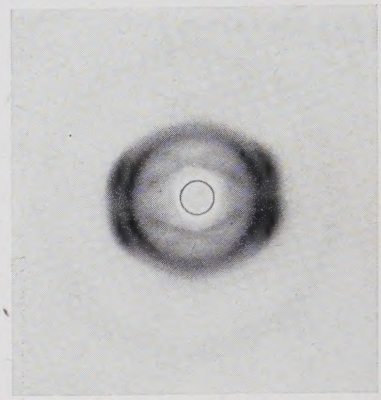


Abb. 8. Zwanzigmal umgereckte Folie; sonst wie Abb. 4

Abb. 9. Zwanzigmal umgereckte Folie, Primärstrahlrichtung SS; sonst wie Abb. 6

Abb. 10. Zwanzigmal umgereckte Folie, Primärstrahlrichtung siehe Text; sonst wie Abb. 6

sitzen. Durch Walzung kann eine höhere Texturordnung erreicht werden derart, daß die Rostebenen vorzugsweise parallel der Walzebene liegen (Brill, l. c.).

Durch wiederholtes Bewegen der Mizellen in einer ausgezeichneten Ebene sollte es ebenfalls möglich sein, daß sich diese mit ihren Rosten parallel zu dieser Ebene einstellen (eine senkrechte Einstellung wäre auch denkbar). Zu diesem Zwecke wurde

Perlonfolie in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen wiederholt „umgereckt" (Bryant, 1947), nennt dieses Vorgehen „restreching"). Die Folie erhielt ich von der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rh.; sie war einfach gereckt (Dicke 0,05 mm) und lagerte bereits längere Zeit. Die erste Umreckung erforderte großen Kraftaufwand, dieser wurde bei den Wiederholungen stetig geringer und erreichte bald einen konstanten Wert. Da diese Reckungen von Hand ausgeführt wurden, lassen sich nur qualitative Aussagen machen. Auch die bekannte Umwandlungszone war bei den ersten Umreckungen deutlich ausgeprägt, wurde dann verschwommener, blieb aber erkennbar. Abgesehen von der ersten Umreckung war eine etwa wesentliche Flächenvergrößerung der Folie nicht zu beobachten; die in Reckrichtung erreichte Dilatation blieb stets verbunden mit der entsprechenden Querkontraktion. Aber auch diesbezügliche Messungen, ebenso wie Messungen der Umwandlungswärme usw., waren bisher nicht möglich.

Zur Röntgenaufnahme wurden die Folien in Streifen von etwa 3 mm Breite parallel oder senkrecht zur letzten Reckrichtung geschnitten, etwa 10 solcher Lamellen wurden gebündelt und durchstrahlt. Abb. 4 ist das Diagramm der primär gereckten Folie, Primärstrahl parallel der Flächennormalen (und senkrecht zur Reckrichtung) (Richtung PS). Die Reflexe A_1, A_2 und der Meridianreflex (*002*) sind durch hohe Intensität ausgezeichnet. Das Diagramm mit Primärstrahl senkrecht zur Normalen und senkrecht zur Reckrichtung (Richtung SS) ist hiervon nicht wesentlich verschieden. Das Diagramm der einmal umgereckten Folie zeigt Abb. 5 (Primärstrahlrichtung PS). Die Güte der kristallinen Ordnung hat nachgelassen, was sich vor allem in dem Verschwinden einer Reihe schwacher Reflexe äußert (nur in den Originalaufnahmen zu erkennen). Der Reflex (*002*) ist erheblich geschwächt worden. Abb. 6, 7 und 8, bei denen die Folien 4 bzw. 10- bzw. 20mal umorientiert wurden, zeigen, daß die Reflexe jeweils zu Paaren aufspalten; insbesondere Abb. 8 mit monochromatischer *Cu-Kα*-Strahlung läßt erkennen, daß man beinahe eine Überlagerung zweier Normaldiagramme erhält (man beachte insbesondere die Lage der ursprünglich 2. Schichtlinie). Jedoch erkennt man auch, daß die Aufspaltung der Reflexe A_1 und A_2 winkelmäßig verschieden ist; A_1 spaltet stärker auf. Wie Abb. 6 zeigt, geht die Aufspaltung sukzessive vor sich, beginnend mit einer starken sichelförmigen Verbreiterung der Reflexe. Weiterhin erreicht die Aufspaltung offenbar einen Höchstwert, da zwischen Abb. 7a und 8 diesbezüglich kaum mehr ein Unterschied besteht. Das Diagramm mit Primärstrahlrichtung SS (Abb. 9) ist jedoch nicht wesentlich verschieden von Abb. 3. Mehrere Aufnahmen, bei denen die Primärstrahlrichtung zwischen PS und SS lag, bestätigen die Vermutung, daß die Texturringe A_1 und A_2 im reziproken Raum in je zwei auch weiterhin kreisförmige Texturringe aufspalten, die gegeneinander so geneigt sind, daß sie sich in der Foliennormalen, d. h. in dem gemeinsamen Lot der Reckrichtungen, durchsetzen. Die Auswertung dieser Aufnahmen ergibt, daß die Neigung der Ringebenen gegen die letzte Reckrichtung für A_1 ca. 29°, für A_2 ca. 23° beträgt. Für den Ring A_3 (*420*), (*430*) konnte die Aufspaltung aus Intensitätsgründen nur schlecht ermittelt werden, sie liegt etwa bei dem Wert von A_2.

Schließlich wurde der Primärstrahl so justiert, daß die Ewaldsche Ausbreitungskugel der *Cu*-Eigenstrahlung einem Texturringpaar A_1, A_2 im reziproken Raum innerhalb eines Quadranten möglichst nahe kam (d. h. der Primärstrahl liegt nahe den Rotationsachsen dieser beiden Ringe) (Abb. 10): in der Horizontalen (Normalrichtung der Folie) hat der Ring A_1 ein Intensitätsmaximum, herrührend von dem Schnitt der beiden Texturringe A_1 und A_1'; das entsprechende Maximum im Ring A_2 ist so intensiv, daß es nicht allein durch den Schnitt verursacht sein kann, sondern hier besitzt jeder Texturring für sich allein ein Intensitätsmaximum, d. h.: die Mizellen sind so orientiert, daß die Rostebenen vorzugsweise parallel der Folienebene liegen. Ein weiteres, kleineres Maximum ist in der Richtung senkrecht zur Normalen erkennbar, also scheinen sich die Rostebenen auch senkrecht zur Folienebene bevorzugt einstellen zu können. Nach Brill, l. c., schließen die Ebenenscharen, die zu A_1 und A_2 gehören, einen Winkel von 65° ein. In der Tat sind rechts und links der Vertikalen auf dem Ring A_1 zwei Maxima erkennbar (das rechte ist durch Absorption geschwächt), die mit dem Hauptmaximum von A_2 den Winkel 65° bzw. 115° einschließen. Die eingangs erwähnte bevorzugte

Orientierung der Mizellen ist also erreicht. Die zu dem Nebenmaximum von A_2 gehörenden Maxima auf A_1 sind offenbar zu schwach, um erkennbar hervorzutreten. Die Maxima im 3. Quadranten (links unten) entstehen durch den Schnitt des anderen Texturringpaares A_1', A_2' mit der Ausbreitungskugel.

Erscheinungen von Reflexaufspaltungen — ähnlich den oben beschriebenen — sind verschiedentlich mitgeteilt worden. C.S. Fuller, C. J. Frosch, und N. R. Pape (1942) finden Aufspaltungen verschiedener Reflexe bei 1—16 Dicarboxylat-Polyester, deren Größe ebenfalls von Reflex zu Reflex verschieden ist und von dem Grad der (einfachen) Reckung abhängt. W. T. Astbury und C. J. Brown (1946) finden bei der einfachen Reckung von Polyäthylen-Terephthalat (Terylen) eine Aufspaltung des Reflexes (*110*). K. E. Beu, W. B. Reynolds, C. F. Fryling und H. L. McMurry (1948) beobachten Aufspaltungen bis zu 20° der Äquatorreflexe beim Polybutadien, die ebenfalls mit wachsender Reckung abnehmen. A. Brown (1949) findet sie bei Polyäthylen und stellt fest, daß die (110)-„Achse" des reziproken Gitters sich in die Zugrichtung einstellt; erst bei extremer Reckung richten sich die Moleküle in die Zugrichtung ein; J. L. Hopkins, W. O. Baker und J. B. Howard (1950) knüpfen bei ihren Untersuchungen der komplexen (biaxialen) Reckung des Polyäthylens hieran an; auch sie beobachten Aufspaltungen der Reflexe. Mit Ausnahme der letzten Arbeit sind aber überall sonst die Reflexe durch Texturringe repräsentiert, die alle die Richtung der einmaligen Reckung als Rotationsachse besitzen im Gegensatz zu den oben mitgeteilten Beobachtungen.

Herrn Prof. Dr. C. Hermann danke ich bestens für anregende Diskussionen und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rh., für großzügige Unterstützung.

Zusammenfassung

Beim einmaligen Recken von Perlonfolie (Polycaprolactam) werden die Mizellen so orientiert, daß die Molekülläng sachsen in die Reckrichtung zu liegen kommen. Bei wiederholter „Umreckung" jedoch bilden sie innerhalb der Folienebene einen bis zu einem Höchstwert sukzessive wachsenden Winkel mit der letzten Reckrichtung, dessen Größe noch abhängt von der Neigung der Rostebenen gegen die Folienebene. Außerdem treten zusätzliche Orientierungskräfte derart auf, daß nach öfterer Umreckung eine merkliche Anzahl der Mizellen mit ihren Rostebenen parallel zur Folienebene, eine geringere Anzahl senkrecht zur Folienebene orientiert ist.

Literatur

Astbury, W. T. und C. J. Brown, Nature **4024**, 871 (1946).

Beu, K. E., W. B. Reynolds, C. F. Fryling und H. L. McMurry, J. Polymer. Sci. **3**, 465, 801 (1948).

Brill, R., Z. Phys. Chem. (B) **53**, 61 (1943).

Brown, A., J. Appl. Phys. **20**, 552 (1949); Anmerkungen dazu S. Krimm, J. Appl. Phys. **23**, 287 (1952) und A. Brown, ebenda.

Bryant, W. M. D., J. Polymer. Sci. **2**, 547 (1947).

Fuller, C. S., C. J. Frosch und N. R. Pape, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 154 (1942).

Hopkins, J. L., W. O. Baker und J. B. Howard, J. Appl. Phys. **21**, 206 (1950).

Aus dem Laboratorium der Norddeutschen Seekabelwerke A. G., Nordenham

Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln

II. Mitteilung

Von W. Kortsch

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juni 1954)

I. Einleitung

Die erste Mitteilung (1) befaßte sich zunächst mit der Spannungskorrosion von Polyäthylen. Als Voraussetzung für eine weitgehende Erfassung dieses Problems innerhalb der Seekabeltechnik wurde dann eine Methode zur quantitativen Messung von inneren Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeladern geschildert (siehe hierzu auch die Literaturangaben 2 bis 5). Es wurde angedeutet, daß in einer derartigen Hülle, bestehend aus einem Überzug, drei verschiedene Richtungen des größeren Brechungsindexes vorliegen, im Querschnitt zwei senkrecht aufeinander stehende und im Längsschnitt eine. Abb. 1 verdeutlicht dies.

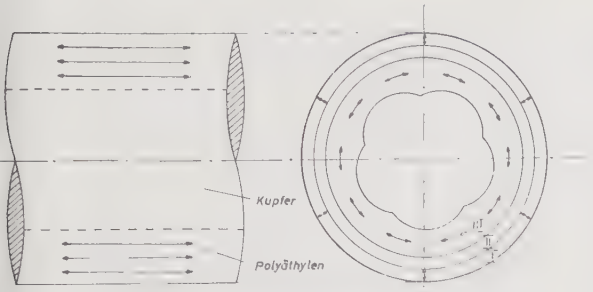


Abb. 1. Richtungsverlauf des größeren Brechungsindexes in der Isolationsschicht einer Seekabelader

II. Deutung des Richtungsverlaufs des größeren Brechungsindexes n_γ

Die Orientierung der Polyäthylen-Moleküle, feststellbar durch die damit verbundene Doppelbrechung, ist wie bei anderen Hochpolymeren auf Zug- und Druckkräfte zurückzuführen. Es galt festzustellen, ob der Richtungsverlauf des größeren Brechungsindexes n_γ oder der des kleineren n_α mit der Orientierungs-Vorzugsrichtung der Polyäthylen-Moleküle identisch ist. Für jede zur Orientierung ihrer Moleküle neigende chemische Verbindung gibt es a priori diese beiden Möglichkeiten.

Es ist einfach, diese Feststellung für Polyäthylen zu treffen. Zu diesem Zweck ist es nur notwendig, Polyäthylen-Körper mit keiner oder nur ganz geringer innerer Spannung Druck- bzw. Zugkräften auszusetzen und n_γ mit der Richtung der angewandten Kraft in Beziehung zu setzen. Diese Kräfte wurden im vorliegenden Fall so groß gewählt, daß auch die nach der Entspannung noch verbliebene Orientierung zur qualitativen Messung ausreichte. Von den behandelten Polyäthylen-Proben wurden mit dem Mikrotom Schnitte durchgeführt und diese optisch untersucht. Abb. 2 zeigt das Ergebnis.

Bei Anwendung einer Zugkraft verläuft n_γ in Zugrichtung, bei Anwendung einer Druckkraft senkrecht zur Druckrichtung; n_γ ist demnach identisch mit der Orientierungs-Vorzugsrichtung der Polyäthylen-Moleküle. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheit kann der Richtungsverlauf von n_γ in einer Polyäthylen-Isolationshülle gedeutet werden.

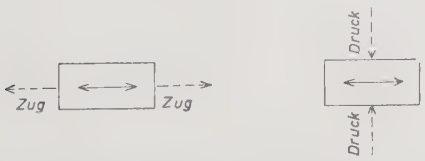


Abb. 2. Richtungsverlauf von n_γ in Zug- bzw. Druckkräften ausgesetztem Polyäthylen

Während des Auszuges der Ader aus der Schnecken-Strangpresse wird auf den Isolierstoff im Mundstück und nach Austritt aus dem Mundstück eine Zugkraft ausgeübt, die eine Orientierung der Moleküle zur Folge hat. Es ist deshalb ohne weiteres verständlich, daß in Mikrotom-Schnitten längs zur Ader die Richtung von n_γ parallel zur Aderlänge verläuft.

Bei dem Hindurchzwängen des Isolierstoffes durch das kreisförmige Mundstück der Schnecken-Strangpresse wird eben durch dieses Mundstück ein radialer Druck auf das Polyäthylen ausgeübt. Wenn es möglich wäre, den Querschnitt einer Ader sofort nach Verlassen des Mundstückes unter Konstanthaltung der dabei herrschenden thermischen Bedingungen zu untersuchen, würde man sehr wahrscheinlich feststellen können, daß n_γ im Polyäthylen bis zum Kupfer tangential verläuft. Durch folgende Betrachtung wird es erklärlich, daß dieser tangentiale Verlauf aber durch die zwangsläufig nach Austritt aus dem Mundstück eintretende thermische Veränderung der Ader gestört wird. Nach Verlassen des Mundstückes nämlich wird der äußere Teil der Ader entweder durch Luft von Raumtemperatur oder durch heißes bzw. kaltes Wasser (je nach den Fabrikationsbedingungen) abgeschreckt. Selbst wenn die Ader in heißes Wasser von etwa 90° C geführt wird, bedeutet dies immer noch ein Abschrecken, da die Temperaturdifferenz zwischen Mundstück und Wasserbad selbst in diesem Fall noch 150° C betragen kann.

Die Außenschicht des Polyäthylens wird somit relativ schnell unter das Schmelzintervall von 110 bis 120° C abgekühlt, wobei ein Erstarren eintritt. Nun ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Polyäthylen relativ groß; die Dichte beträgt bei 20° C 0,923 und bei 115° C 0,801 g/cm³*). Da das im Inneren der Isolierhülle liegende Polyäthylen zum Zeitpunkt des Erstarrens der Außenschicht noch über dem Schmelzintervall liegt und bei langsamerer Abkühlung, gegeben durch die relativ geringe Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen, eine Volumverminderung erfährt, wird es an die härtere Außenschicht gezogen. Das hat einen radialen Verlauf von n_γ zur Folge. Gemäß

*) Angabe der Imp. Chem. Ind. Ltd., England.

dem Befund ist die Zugkraft aber nicht so groß, daß sie sich durch die gesamte Isolationsschicht bis zum Kupfer auswirken könnte. Irgendwo in der Mitte des Querschnittes erreicht sie ihr Ende. So verläuft n_γ in dem Querschnitt von unter normalen Abkühlbedingungen hergestellten Seekabeladern nur in einer äußeren Zone radial, während im Inneren n_γ weiterhin tangential verläuft. Der Übergang zwischen diesen beiden Zonen I und III (s. Abb. 1) unterschiedlicher Orientierungsrichtung, die schmale Zone II, ist verwaschen. Bedeutend schärfer und noch schmaler wird diese nahezu spannungslose Zone, sofern man die Ader nach Verlassen des Mundstücks sehr scharf, im durchgeführten Fall auf — 40° C, abschreckt. Außerdem ist diese Zone dann mehr nach der Peripherie verschoben. Erklärlich wird dies dadurch, daß infolge des abrupten Abschreckens eine sehr schnelle Erstarrung des Materials eintritt. Deshalb kann sich sehr wahrscheinlich die radiale Zugkraft, die von der sich zunächst abkühlenden peripheren Schicht ausgeht, nicht so weit auswirken wie bei einer langsamer abgekühlten Ader. Abb. 3 zeigt dies.

Es sei in diesem Zusammenhang schon jetzt darauf hingewiesen, daß die qualitative und quantitative Größe der inneren Spannungen in Querschnitten nicht von der Zugkraft abhängig ist, die durch die Auszugsgeschwindigkeit aus der Schnekken-Strangpresse auf eine Ader ausgeübt wird; eine Geschwindigkeitsänderung zeigt sich nur in Längsschnitten. Über diesbezügliche Versuche wird im weiteren Verlauf der Ausführung eingehender berichtet.

III. Zur Auswirkung unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit auf die inneren Spannungen

Für die Praxis ist es wichtig zu wissen, von welchen fabrikatorischen Bedingungen die inneren Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen abhängig sind.

So wurde zunächst bei der Herstellung von Versuchsadern die Auszugsgeschwindigkeit der Adern aus der Schnecken-Strangpresse verändert. Um zu deutlich meßbaren Unterschieden zu kommen, wurde die Differenz der Auszugsgeschwindigkeiten zweier Adern sehr groß gewählt. Es handelte sich hierbei um Adern von 6,0 mm Durchmesser, das Isolationsmaterial bestand aus der Polyäthylen-Type Alkathene A 2 der ICI, England, mit 0,1 % Stabilisator DPPD. Die Auszugsgeschwindigkeit betrug in dem einen Fall 12 m/h, im anderen 120 m/h, das Geschwindigkeitsverhältnis also 1:10.

Die Messung der inneren Spannungen wurde im Quer- und Längsschnitt vorgenommen. Die Verteilung und Auswertung der Meßpunkte im Querschnitt erfolgte gemäß den Angaben der ersten Mitteilung (1), nur mit dem Unterschied, daß infolge des geringeren Aderdurchmessers 4 Punkte statt 6 auf jedem der 6 Radien gemessen wurden. Alle Punkte 1, 2, 3 und 4 wurden wieder gemittelt; die Mittelwerte erscheinen in Abb. 5. Die Messung wurde wiederum mittels des Polarisationsmikroskops durchgeführt. Die Dicke der mit einem Mikrotom hergestellten Schnitte betrug etwa 400 μ.

Die Verteilung der Längsschnitt-Meßpunkte ist aus Abb. 4 ersichtlich.

Zur Auswertung wurden die Meßpunkte a_1 und a_2, b_1 und b_2 usw. gemittelt; sie erscheinen in Abb. 6.

Durch Abb. 5 wird sehr deutlich, daß die unterschiedliche Auszugsgeschwindigkeit keinen Einfluß auf die inneren Spannungen der Adern, gemessen im Querschnitt, hat. Auch der Richtungsverlauf

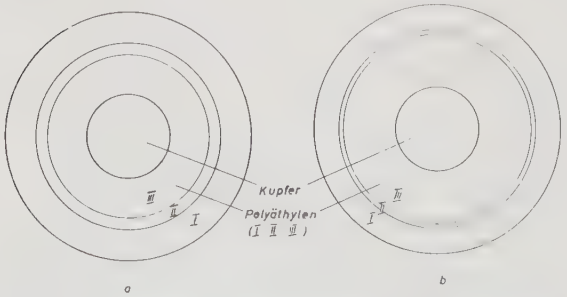


Abb. 3. Querschnitt unterschiedlich abgeschreckter Adern. Differenz zwischen Mundstück- und Kühlflüssigkeitstemperatur: a) 90° C, b) 220° C

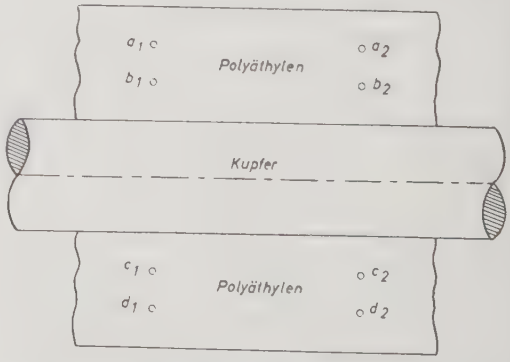


Abb. 4. Verteilung der Meßpunkte in Längsschnitten (1 Überzug)

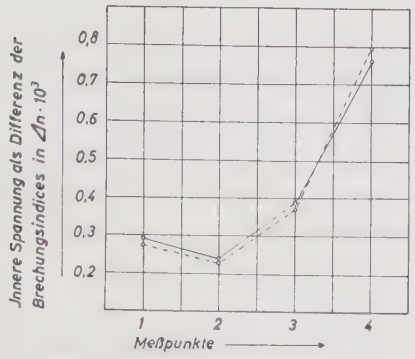


Abb. 5. Innere Spannungen, gemessen im Querschnitt zweier mit unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit v hergestellter Adern
——— $v = 12$ m/h; — — — — $v = 120$ m/h

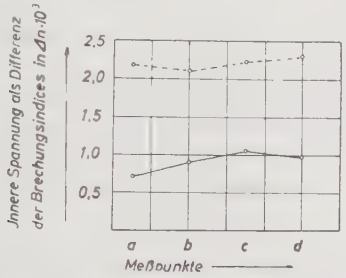


Abb. 6. Innere Spannungen, gemessen im Längsschnitt zweier mit unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit v hergestellter Adern
——— $v = 12$ m/h; — — — — — $v = 120$ m/h

der inneren Spannungen ist dadurch nicht veränderlich.

Dagegen wird der Einfluß der unterschiedlichen Auszugsgeschwindigkeit in Längsschnitten (Abb. 6) sehr deutlich.

Unter den gewählten Bedingungen verhalten sich die Mittelwerte der inneren Spannungen der Längsschnitte etwa wie 1,0:2,5.

Vermerkt sei, daß alle nicht angeführten Herstellungsbedingungen konstant gehalten wurden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die inneren Spannungen, ersichtlich in Längsschnitten, nicht nur von der Auszugsgeschwindigkeit allein, sondern auch von anderen Faktoren, wie der Mundstücktemperatur, dem in der Strangpresse erzeugten Druck, dem Verhältnis zwischen Mundstück- und Aderdurchmesser und der Konstruktion des Mundstückes, abhängen. Tabelle 1 zeigt zusammenfassend Herstellungsbedingungen und Meßergebnisse der beiden Adern.

Durch das in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebene Verhältnis der quantitativen Größen von Δn_M der drei senkrecht zueinander verlaufenden

Tabelle 1
(zu Abb. 5 und 6)
Einfluß unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit

Herstellungsdaten und Eigenschaften	Ader 1	Ader 2
Durchmesser in mm	6,0	6,0
Auszugsgeschwindigkeit v in m/h	12	120
Spannungsmittelwerte ($\Delta n_M \cdot 10^3$)		
1. Längsschnitt	0,90	2,22
2. Querschnitt	0,43	0,42
a) radiale Spannungsrichtung	0,27	0,25
b) tangentiale Spannungsricht.	0,58	0,58
Verhältnis Δn_M (Längsschnitt zu Querschnitt $_{rad.\ Sp.-R.}$ zu Querschnitt $_{tang.\ Sp.-R.}$	1,00 zu 0,30 zu 0,64	1,00 zu 0,11 zu 0,26

Spannungsrichtungen soll nur deutlicher werden, daß dieses in jedem Fall durchaus ungleich ist. Diese Tatsache dürfte von allgemeingültigem Charakter sein.

In der Seekabeltechnik ist es auch üblich, die Isolationshülle in 2 Überzügen nacheinander auf den elektrischen Leiter aufzubringen. Es ist hierbei oft so, daß das Auftragen dieser beiden Überzüge bei unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit erfolgt. Dabei ist ebenfalls feststellbar, wie groß dieser Einfluß auf die Spannungen der Isolationshülle ist. So wurden an 3 mit 2 Überzügen hergestellten Seekabeladern die inneren Spannungen in Längsschnitten gemessen. Bei der ersten Ader (Nr. 3) handelte es sich um 2 Überzüge, die mit gleicher Geschwindigkeit aufgetragen wurden, bei den Adern Nr. 4 und 5 betrug das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen den Überzügen 1 und 2 jeweils 1,0:1,8.

Abb. 7 zeigt das Meßschema, nach dem diese inneren Spannungen an Mikrotom-

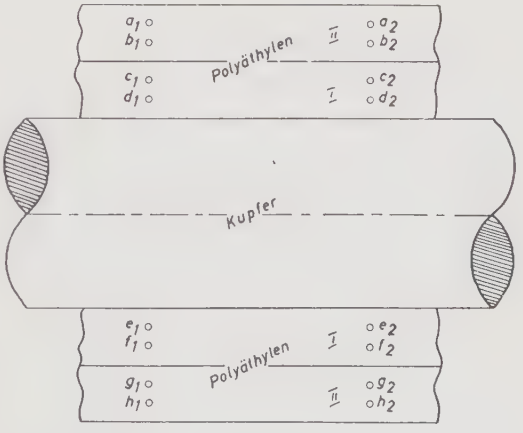


Abb. 7. Verteilung der Meßpunkte in Längsschnitten (2 Überzüge)

schnitten, ebenfalls etwa 400 μ dick, ermittelt wurden, Abb. 8 und Tabelle 2 geben die Meßergebnisse wieder. Sie stellen wieder Mittelwerte der Meßpunkte a_1 und a_2, b_1 und b_2 usw. dar.

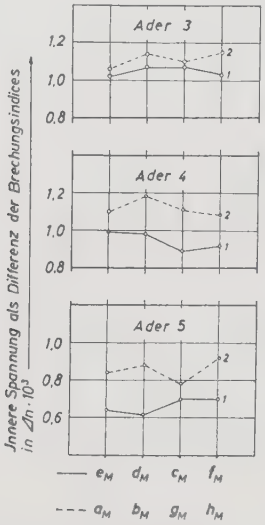


Abb. 8. Innere Spannungen, gemessen im Längsschnitt von Adern mit 2 Überzügen
——— 1. Überzug; — — — — 2. Überzug

Tabelle 2

(zu Abb. 8)

Innere Spannungen in Adern mit 2 Überzügen

(Aderdurchmesser: 11,7 mm)

Ader Nr.	Auszugsgeschwindigkeits-Verhältnis 1./2. Überzug	$\Delta n_M \cdot 10^3$ 1. Überzug	2. Überzug	Spannungsdifferenz zwischen 2. und 1. Überzug $\Delta n \cdot 10^3$
3	1,0:1,0	1,05	1,11	0,06
4	1,0:1,8	0,95	1,13	0,18
5	1,0:1,8	0,68	0,85	0,17

Es konnte auf Grund der vorher angegebenen Meßergebnisse bei den mit großer unterschiedlicher Geschwindigkeit hergestellten Versuchsadern (Verhältnis 1:10) nicht erwartet werden, daß in den in Abb. 8 gezeigten Adern der Unterschied der inneren Spannungen zwischen 1. und 2. Überzug sehr groß sein würde. Der Unterschied ist tatsächlich nur sehr gering. Er liegt bei Ader Nr. 3 innerhalb der Meßfehlergrenzen (s. Tabelle 3).

Es mag von Wichtigkeit sein, zu wissen, daß unter den gewählten Bedingungen die Zunahme der inneren Spannungen bei einem Zunehmen der Auszugsgeschwindigkeiten von fast 100 % nur etwa 20 % beträgt.

IV. Meßgenauigkeit

Tabelle 3 gibt über die Meßgenauigkeit Aufschluß.

Tabelle 3

Meßgenauigkeit

Dickenmessung (Präparatdicke etwa 400 μ)	Innere Spannung (Doppelbrechung als Differenz der Brechungsindices)
$\pm$ 1,5%	bei Präparaten $\Delta n \approx 0{,}2 \times 10^{-3}$: $\pm$ 8% bei Präparaten $\Delta n \approx 1{,}0 \times 10^{-3}$: $\pm$ 4%

Zusammenfassung

Im Rahmen der Verfolgung des Problems der Spannungskorrosion von Polyäthylen wurde weiter versucht, die Spannungsverhältnisse in Seekabeladern zu klären.

Es wurde dabei festgestellt, daß

1. 2 der 3 in einer Ader normalerweise vorhandenen, senkrecht zueinander stehenden Vorzugs-Orientierungsrichtungen durch Zug, eine durch Druck entsteht;

2. eine Auswirkung unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit der Adern aus der Schnecken-Strangpresse nur in Längsschnitten ersichtlich ist, der Spannungszustand aber, der sich in Querschnitten zeigt, hierdurch nicht beeinflußbar ist.

Herrn Dr. K. Medenbach-Wetzlar, danke ich sehr für wertvolle Anregungen und fruchtbare Diskussionen über meßtechnische Fragen.

Literatur

1) Kortsch, Kolloid-Z. **133**, 91 (1953).
2) Föppl, Mönch, Praktische Spannungsoptik (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950).
3) Föppl, Kunststoffe **43**, 9 (1953).
4) Wintergerst, Kunststoffe **43**, 10 (1953).
5) Heller, Oppenheimer, J. Colloid Sci. **3**, 33 (1948).

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabel-Werke Aktiengesellschaft, Hannover

Zur Kenntnis des Geliervorganges von Polyvinylchlorid mit Weichmachern

Von A. Hartmann und F. Glander

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Mai 1954)

Vorausgegangene Arbeiten

Die Gelierung von Polyvinylchlorid (PVC) mit Weichmachern ist schon mehrfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Es sei hier an die Arbeiten von G. Beck (1), J. F. Ehlers und K. R. Goldstein (2), H. S. Bergen und J. R. Darby (3) sowie P. Schmidt (4) erinnert.

G. Beck versuchte, durch Messung mechanischer Eigenschaften wie Bruchdehnung, Zerreißfestigkeit und Strukturfestigkeit einen Zusammenhang zwischen Gelierzeit und Geliertemperatur aufzuzeigen. Er faßt seine bei höheren Geliertemperaturen gewonnenen Ergebnisse in einer Formel zusammen, die es gestattet, aus der bei einer Temperatur durch Versuch ermittelten optimalen Gelierzeit zu anderen Temperaturen gehörende Gelierzeiten zu errechnen.

Seine für verhältnismäßig niedrige Geliertemperaturen (z. B. 130° C) erhaltenen experimentellen Daten lassen jedoch nicht mehr mit Sicherheit erkennen, ob durch Anwendung entsprechend ausgedehnter Gelierzeiten auch in diesen Fällen tatsächlich ein optimaler Geliergrad erreicht wird oder ob zur völligen Gelierung etwa eine Mindesttemperatur erforderlich ist, unterhalb deren zwar eine Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher stattfindet, die aber — auch in sehr langen Versuchszeiten — nicht notwendig zu einer vollständigen Gelierung zu führen braucht, sondern möglicherweise einen Zwischenzustand erreicht, dessen Lage von der jeweiligen Temperatur abhängig ist.

Diese Möglichkeit wird vor allem nahegelegt durch Ergebnisse, die J. F. Ehlers und K. R. Goldstein bei der Untersuchung der Viskosität von Polyvinylchloridsuspensionen in verschiedenen Lösungs- und Weichmachungsmitteln erhielten und die daher hier in Kürze skizziert seien.

Abb. 1, die der erwähnten Arbeit entnommen wurde, gibt als Beispiel die an 1—2%igen Suspensionen von PVC in Trikresylphosphat vorgefundenen Verhältnisse wieder. Der Verlauf der relativen Viskosität, die bei gleichmäßiger Erwärmung der Suspensionen um 1°/min ermittelt wurde, zeigt bei niederen Temperaturen einen steilen Anstieg, um nach Durchlaufen eines Maximums bei weiterer Temperatursteigerung in einen abfallenden Ast überzugehen. Die von der höchsten Temperatur ausgehende Abkühlungskurve liegt zwar unterhalb der maximalen Werte der Erwärmungskurve, steigt jedoch mit fallender Temperatur mehr oder weniger an und liegt im unteren Temperaturgebiet jedenfalls bei wesentlich höheren Viskositätswerten als die Erwärmungskurve. J. F. Ehlers und K. R. Goldstein definieren mehrere charakteristische Temperaturpunkte, von denen uns vor allem die folgenden bedeutungsvoll erscheinen: Der Quellungspunkt, von dem ab bei der Erwärmung die relative Viskosität der Suspensionen steil ansteigt, so daß man hier vom Beginn einer Wechselwirkung zwischen PVC und Lösungsmittel sprechen kann, und der Lösungspunkt, von dem ab die Erwärmungs- mit der Abkühlungskurve identisch ist und die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher somit einen nicht mehr mit der Temperatur veränderlichen Endzustand erreicht hat. Je nach Art des Lösungsmittels können diese

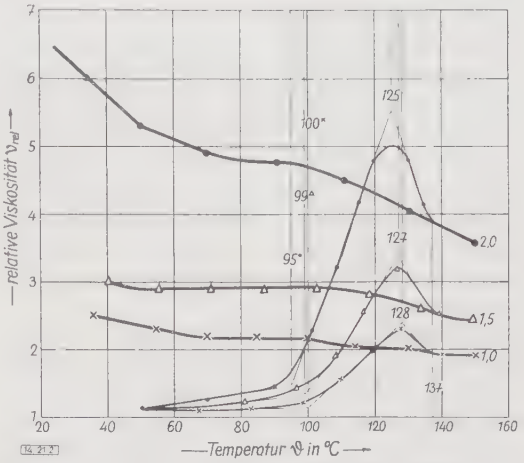


Abb. 1. Relative Viskosität gegen Temperatur bei Gelierung (Nach Ehlers und Goldstein (2))

Punkte bei sehr verschiedenen Temperaturen liegen.

Das beobachtete Viskositätsmaximum als Funktion der Temperatur deuten die Autoren, indem sie einen vorübergehenden Quellungszustand mittleren Dispersitätsgrades annehmen, der einen Übergang zum hochdispersen Zustand der kolloiden Lösung bildet.

Von den gleichen Autoren am System PVC/o-Dichlorbenzol bei konstanter Temperatur durchgeführte Versuche (Abb. 2) zeigen, daß ein solcher Quellungszustand maximaler Viskosität auch als Funktion der Zeit beobachtet werden kann, sofern die Versuchstemperatur über einem Mindestwert liegt. Dieser Mindestwert scheint übereinzustimmen mit der Temperaturlage des in den Erwärmungskurven auftretenden Viskositätsmaximums*).

Wesentlich erscheint uns insbesondere, daß die bei konstanter Temperatur untersuchte Viskosität der Suspensionen in Abhängigkeit von der Zeit offensichtlich einem konstanten Wert zustrebt (Abb. 2), der sich bei weiterer Versuchsdauer nicht mehr ändert und damit das Erreichen eines Quellungsgleichgewichtes**) anzeigt.

Die Temperaturabhängigkeit dieser konstanten Viskositätsendwerte stimmt überein mit der der bei gleichmäßiger Erwärmung

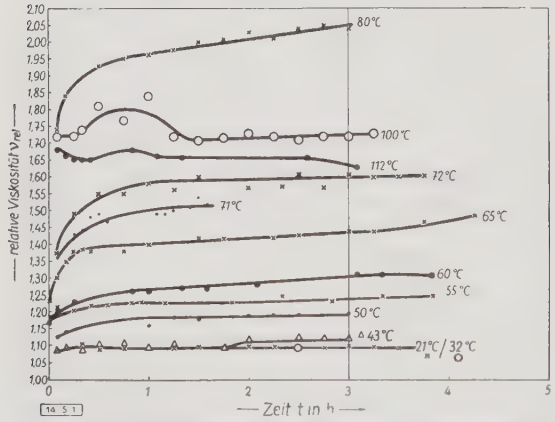


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der relativen Viskosität von PVC in v-Dichlorbenzol (nach Ehlers und Goldstein (2))

(ohne das Erreichen eines unveränderlichen Endwertes abzuwarten) erhaltenen Viskositäten (Abb. 1), einzig mit dem Unterschied, daß der Quellungspunkt und der anschließende steile Anstieg der relativen Viskosität um etwa 10° C nach niederen Temperaturen verschoben ist. Aus dem geschilderten Sachverhalt ist jedenfalls zu schließen, daß bei den untersuchten Suspensionen die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher, die sich ja in dem Viskositätsverhalten ausdrückt, bei Temperaturen zwischen Quellungs- und Lösungspunkt wohl zu einem Quellungs- oder Gelierungsgleichgewicht führt, welches aber noch nicht dem beim Lösungspunkt erreichbaren Endzustand der Quellung entspricht.

Inwieweit diese Folgerung auf praktisch verwendete PVC-Weichmacher-Pasten zu übertragen ist, bei denen das Mengenverhältnis der Komponenten ja wesentlich anders liegt als bei den von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein untersuchten Suspensionen, bedarf unseres Erachtens jedoch noch der experimentellen Prüfung.

Die Gelierung von PVC-Weichmacher-Kombinationen, die in ihrer quantitativen Zusammensetzung den in der Praxis verwendeten Mischungen näher kommen, wurde von H. J. Bergen und J. R. Darby mit dem Labor-Banbury-Mischer sowie von P. Schmidt mit dem Plastographen nach Brabender verfolgt. Als Maß für die mehr oder weniger fortgeschrittene Gelierung wurde bei diesen Untersuchungen der Kraftbedarf des mit konstanter Drehzahl arbeitenden Kneters angesehen und in Abhängigkeit von der Zeit automatisch aufgezeichnet, so daß der Geliervorgang als Funktion der Zeit festgehalten werden konnte*) (sogenannte Gelierkurven). Während die amerikanischen Autoren die untersuchten PVC-Weichmacher-Kombinationen jeweils bei nur einer Temperatur gelierten und versuchten, aus Form und Lage der erhaltenen Gelierkurven Rückschlüsse zu ziehen, was freilich wegen der vielfach unterschiedlichen Temperaturen nur bedingt möglich ist, ging P. Schmidt bereits

*) vgl. die zitierte Originalarbeit.

**) Wenn im folgenden der Ausdruck „Gleichgewicht" benutzt wird, so soll damit nicht gesagt werden, daß es sich um ein reversibles Gleichgewicht im thermodynamischen Sinne handelt, sondern es soll damit die zeitliche Stabilität des betreffenden Quellungszustandes gekennzeichnet werden, die auf dem Gegeneinanderwirken der intermolekularen Kräfte des Hochpolymeren einerseits und der thermischen Bewegung der Kettenmoleküle sowie der Wechselwirkungskräfte zwischen Weichmacher und Hochpolymerem andererseits beruht.

*) Bei gleichbleibender Tourenzahl, wie sie im Brabender-Plastographen gegeben ist, ist die im Diagramm aufgetragene Kneterleistung proportional der vom Kneter aufgewandten Kraft. Da letztere als Maß für die „Viskosität" der Masse angesehen werden kann, wird die Gelierung hier im Prinzip ebenfalls viskosimetrisch verfolgt. Die Tatsache, daß Systeme der untersuchten Art häufig nicht-newtonsches Fließverhalten zeigen, dürfte auf die vorgetragenen Versuchsergebnisse keinen grundsätzlichen Einfluß haben.

dazu über, seine Untersuchungen systematisch auf ein größeres Temperaturgebiet auszudehnen.

Die genannten Arbeiten stimmen zunächst einmal darin überein, daß sie quantitative Unterschiede in den Geliereigenschaften der einzelnen Weichmacher deutlich werden lassen. Darüber hinaus zeigen aber auch diese Untersuchungen — ganz in Analogie zu oben diskutierten Ergebnissen von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein —, daß die bei einer geeignet gewählten konstanten Temperatur durchgeführte Gelierung von PVC mit den verschiedensten Weichmachern nach Ablauf einer mehr oder weniger langen Versuchszeit einen Zustand erreicht, der sich bei weiterer Versuchsdauer unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen als unveränderlich erweist und der sich hier insbesondere in einer konstant bleibenden Kneterleistung der gelierten Masse ausprägt.

Diese Beobachtung halten wir insofern für wichtig, als sie in Verbindung mit den oben besprochenen an Suspensionen durchgeführten Viskositätsmessungen deutlich macht, daß auch bei Mischungen, die 50 % PVC enthalten und damit für die Praxis interessant sind, die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher bei konstanter Temperatur zu einem Gleichgewichtszustand führt, wobei allerdings bisher offen bleiben mußte, ob dieses aus den Versuchsdaten von P. Schmidt sowie H. S. Bergen und J. R. Darby zu erkennende Gelierungsgleichgewicht einen tatsächlichen Endzustand entsprechend einer vollständigen Gelierung darstellt und damit dem Zustand der bei Temperaturen oberhalb des Lösungspunktes befindlichen PVC-Suspensionen an die Seite zu stellen ist, oder ob es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt, der dem Zustandsgebiet zwischen Quellungs- und Lösungspunkt der Suspensionen entspricht.

Eine Klärung dieser Verhältnisse erschien uns von Interesse und über die dabei erhaltenen Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden durchgeführt im Brabender-Plastographen, dessen Kneter durch einen Umlaufthermostaten temperiert wurde.

Wir benutzten einen kleinen Walzenkneter, den wir stets mit 40 g PVC-Pulver randvoll füllten. Nach einigen Minuten, während der das Pulver im Kneter die gewünschte Temperatur annahm, gaben wir die bereits auf die gleiche Temperatur vorgewärmte, abgewogene Weichmachermenge hinzu.

Die Weichmacher wurden in handelsüblicher Qualität verwendet und auf ihre weitere Reinigung verzichtet. Sie enthielten zur Wärmestabilisierung der PVC-Mischung einen Zusatz von 1,5% Stabilisator G 1 (auf Gesamtmischung bezogen).

Nach Zugabe des erwärmten Weichmachers stieg die Kneterleistung schnell an und erreichte nach mehr oder minder langer Versuchszeit ihren konstanten Endwert. Die während des Knetens im Material erzeugte Wärmemenge ist so beträchtlich, daß sie nicht restlos an die zirkulierende Heizflüssigkeit abgegeben wird, sondern zu einer Erwärmung des Materials über die eingestellte Temperatur hinaus führt. Daher wurde jedesmal nach Erreichen der konstanten Kneterleistung die Temperatur im Material mit einem Thermometer gemessen. Die Temperaturdifferenz gegenüber der Heizflüssigkeit betrug je nach Temperaturlage und Höhe der Kneterleistung 3—15° C.

Diskussion der Ergebnisse

Abb. 3 zeigt als Beispiel einige der auf die beschriebene Weise erhaltenen Gelierkurven, die mit verschiedenen Weichmachern an Vestolit G der Chemischen Werke Hüls bei einer Temperatur von 118° C gewonnen wurden.

Zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, daß nach einer Versuchsdauer von 5 Minuten bereits die konstante Knetleistung erreicht wird, abgesehen vom Edenol 133, dessen Wechselwirkung mit dem PVC bei dieser Temperatur noch recht schwach ist. Hinsichtlich der Unterschiede im Gelierverhalten der einzelnen Weichmacher ergibt sich damit ein ähnliches Bild, wie es auch von P. Schmidt in seiner bereits erwähnten Arbeit beschrieben wurde. Weiterhin ist aber ein Effekt zu erkennen, der ebenfalls von P. Schmidt sowie H. S. Bergen und J. H. Darby bereits beobachtet wurde, und zwar handelt es sich darum, daß in einigen Fällen der stationäre Wert der Knetleistung nicht in einer stetig ansteigenden Gelierkurve erreicht wird, sondern daß bei sehr kleinen Versuchszeiten mitunter ein spitzes Maximum der Viskosität durchlaufen und die konstante Knetleistung daher dann von höheren Werten her erreicht wird. Die genannten Autoren brachten diese Beobachtung damit in Verbindung, daß bei ihren Versuchen nicht vorgewärmte PVC-Weichmacher-Pasten in den geheizten Kneter gefüllt wurden und daß das Zusammenwirken der Erwärmung der Masse einerseits und der beginnenden Gelierung andererseits das Auftreten des Viskositätsmaximums hervorruft. Da nach unserer oben geschilderten Versuchsanord-

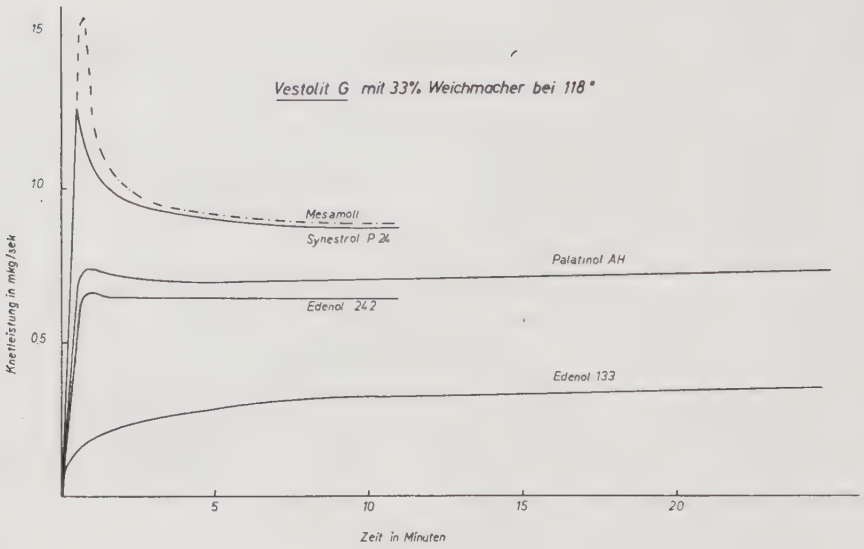


Abb. 3. Gelierkurven von Vestolit G mit verschiedenen Weichmachern bei 118° C.

nung die Mischungsbestandteile in vorgewärmtem Zustande vereinigt wurden und die während des Knetens auftretende Erwärmung in diesen Fällen nicht mehr als 5—7° C betrug, möchten wir annehmen, daß der beobachteten Erscheinung eine andere Ursache zugrunde liegt. Will man von der Möglichkeit absehen, daß eine anfänglich etwa vorhandene Ungleichmäßigkeit der PVC-Weichmacher-Mischung das Viskositätsmaximum verursacht, so wäre vielleicht „hochmolekulare Thixotropie", wie sie bereits von anderer Seite (5) bei Hochpolymeren beschrieben wurde, in Betracht zu ziehen.

Allerdings läßt die Tatsache, daß ein Viskositätsmaximum während des Geliervorganges grundsätzlich bei allen von uns untersuchten Weichmachern auftrat, sofern nur die Geliertemperatur geeignet gewählt wurde, auch die Möglichkeit zu, daß es sich dabei um eine ähnliche Erscheinung handelt wie das einleitend erwähnte, von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein in Abhängigkeit von der Zeit an PVC-Suspensionen beobachtete Viskositätsmaximum.

Da wir bei den geschilderten Versuchen in erster Linie den Gleichgewichtszustand der Gelierung im Auge hatten, sei im folgenden die Anlaufperiode außer acht gelassen und die Betrachtung auf den jeweiligen Wert der konstanten Knetleistung beschränkt.

In den Abb. 4—9 sind die gesamten experimentellen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt, und zwar geben die Meßpunkte des dünnen Kurvenzuges die bei isothermer Gelierung erreichte konstante Knetleistung als Funktion der Versuchstemperatur wieder. Der stark ausgezogene Kurvenzug dagegen enthält die Werte, die, ausgehend von der höchsten Temperatur isothermer Gelierung, durch anschließende Abkühlung gewonnen wurden. In einigen Fällen wurde von mittleren Temperaturen ausgehend gleichfalls eine Abkühlungskurve aufgenommen, die dann gestrichelt gezeichnet wurde.

Die Abb. 4 zeigt die an Vestolit G mit Edenol 133 — einem Adipinsäureester — bei zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen erhaltenen Ergebnisse. Ein Vergleich mit Abb. 1 läßt deutlich die grundsätzliche Analogie der Verhältnisse erkennen. Die dünn gezeichneten Kurven isothermer Gelierung entsprechen dabei den Erwärmungskurven der Abb. 1, allerdings mit dem Unterschied, daß die von uns ermittelten Daten Gleichgewichtswerte für die jeweilige Temperatur sind, während J. F. Ehlers und K. R. Goldstein ja, wie oben dargelegt wurde, nach der Methode gleitenden Temperaturanstiegs arbeiteten.

Bei niederen Temperaturen — d. h. hier unterhalb 100° C — bleiben die Edenol 133 enthaltenden Mischungen pastenartig, und erst von etwa 100° C ab ist eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen zu erkennen: Die erreichte Knetleistung steigt in diesem Gebiet mit zu-

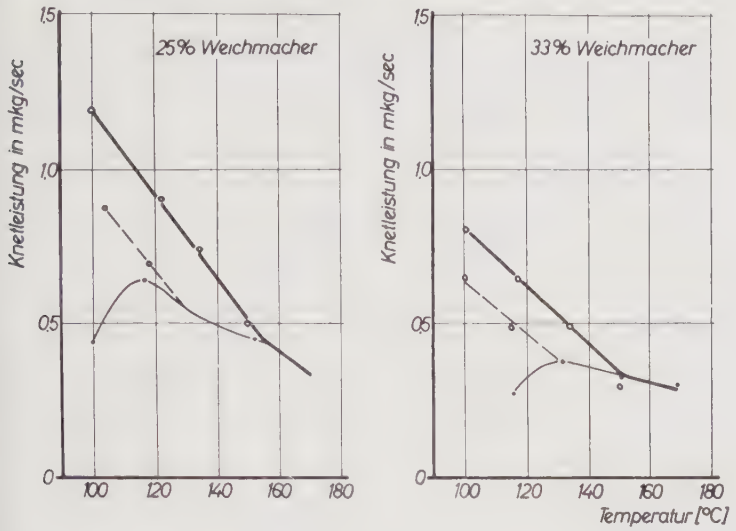


Abb. 4. Gelierdiagramm Vestolit G / Edenol 133 (Dioctyladipat)

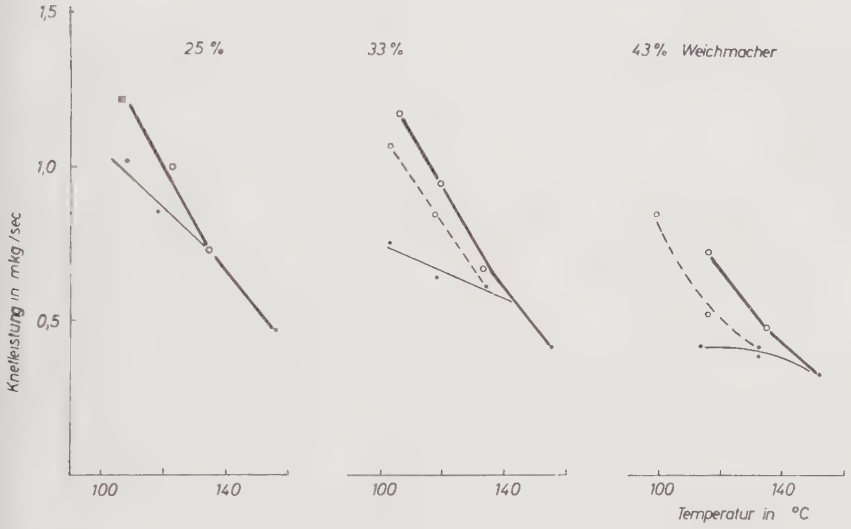


Abb. 5. Gelierdiagramm Vestolit G/Edenol 242 (Dibeptyl- Dinonylphthalat-Gemisch)

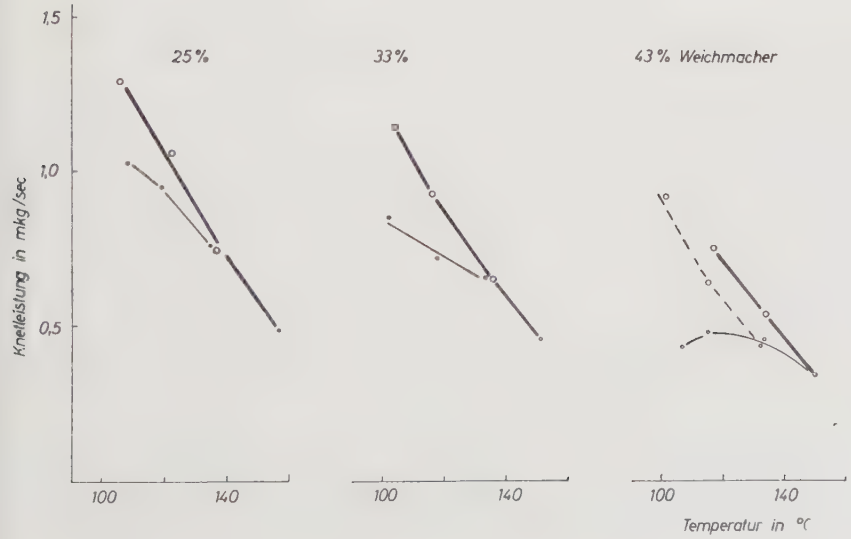


Abb. 6. Gelierdiagramm Vestolit G/ Palatinol AH (Dioctylphthalat)

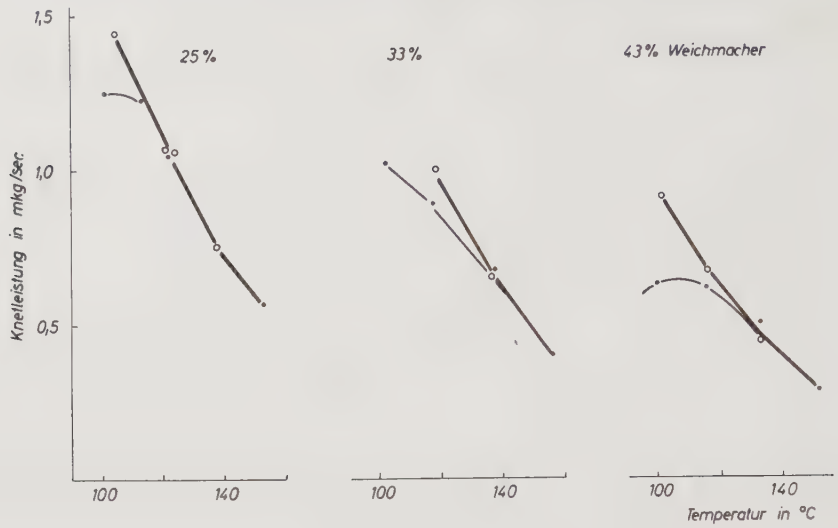


Abb. 7. Gelierdiagramm Vestolit G / Synestrol P 24 (Dihexylphthalat)

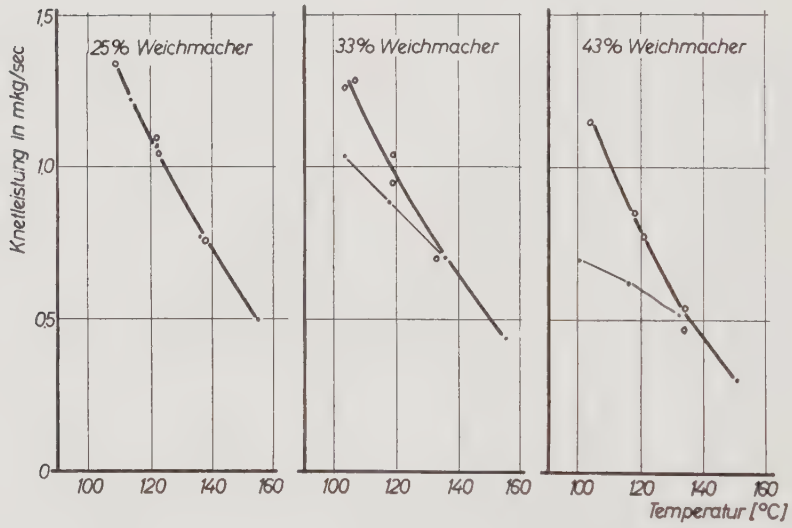


Abb. 8. Gelierdiagramm Vestolit G / Mesamoll (Phenolester sulfonierter Kohlenwasserstoffe)

nehmender Versuchstemperatur an und durchläuft ein Maximum, da die wachsende Temperatur zwar einerseits die Gelierung fördert, andererseits aber auch die Viskosität der gelierten Masse zu erniedrigen bestrebt ist.

Die in den betrachteten Diagrammen von 170° C ausgehenden Abkühlungskurven trennen sich bei etwa 155° C von der Kurve isothermer Gelierung und steigen dann nach niederen Temperaturen hin stark an. Der Temperaturpunkt von 155° C entspricht hier ganz der oben erwähnten, von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein gegebenen Dfinition des Lösungspunktes, d. h. unterhalb dieser Temperatur ist bei den betreffenden Mischungen die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher nicht intensiv genug, um eine vollständige Gelierung zu bewirken, während eine Erwärmung über 155° C hinaus keine Änderung des Gelierzustandes mehr hervorruft, wie eben daran zu erkennen ist, daß die Abkühlungskurve und die Kurve isothermer Gelierung oberhalb 155° C denselben Verlauf haben.

Die Abb. 5—8 enthalten die an Edenol 242, Palatinol AH, Synestrol P 24 und Mesamoll in Verbindung mit Vestolit G gewonnenen Ergebnisse. Auch hier zeigt sich

prinzipiell das gleiche Bild, jedoch mit bestimmten quantitativen Unterschieden. Um letztere deutlich werden zu lassen, werden die Lösungspunkte aller untersuchten Systeme in der Tabelle zusammengefaßt.

Übersicht über die Lösungspunkte der untersuchten Systeme (Zahlenangaben in °C)

Weichmachergehalt	25%	33%	43%
Vestolit G/Edenol 133	155	155	—
Vestolit G/Edenol 242	135	143	≧ 150
Vestolit G/Palatinol AH	135	135	≧ 150
Vestolit G/Synestrol P 24	115	135	135
Vestolit G/Mesamoll	≦ 115	135	135
HA-98/Edenol 242	135	150	150

Wie die Abb. 5 und 6 lehren, sind Edenol 242 und Palatinol AH einander in ihrem Gelierverhalten sehr ähnlich, während die Lösungspunkte ihrer Diagramme im Vergleich zu Edenol 133 im ganzen bei tieferer Temperatur liegen.

Weiterhin gleichen sich die Diagramme des Mesamoll und Synestrol P 24, die als schnell gelierende Weichmacher gelten können. Ihre 25%igen Mischungen mit Vestolit G erreichen schon bei 115° C die volle Höhe der Knetleistung, so daß diese Temperatur hier zur Erreichung völligen Ausgelierens ausreichend erscheint.

Abb. 9 zeigt Diagramme, die mit Edenol 242 in Mischung mit einem PVC schwedischer Herkunft (emulgatorfreies Suspensionspolymerisat) erhalten wurden. Vergleicht man diese mit denen der Abb. 5, so fällt auf, daß hier die Differenz zwischen der Kurve isothermer Gelierung und der Abkühlungskurve bei Temperaturen unterhalb des Lösungspunktes nicht so groß ist wie bei den entsprechenden Diagrammen der Abb. 5, woraus man wohl schließen darf, daß das Suspensionspolymerisat — gleiche Temperaturen vorausgesetzt — einen Geliergrad erreicht, der dem optimalen Zustand näher kommt, als dies beim Vestolit G der Fall ist, wenngleich die Lage der Lösungspunkte bei den beiden PVC-Sorten nicht wesentlich verschieden zu sein scheint.

Beachtenswert erscheint uns die Beobachtung, daß alle untersuchten PVC-Weichmacher-Systeme beim Übergang von der weichmacherreichsten Mischung (43 %) zur weichmacherarmen (25 %) eine Verschiebung des Lösungspunktes nach niederen Temperaturen hin erkennen lassen. Besonders augenfällig wird dies bei Betrachtung der Abb. 7 und 8, welche zeigen, daß für die 25%igen Mischungen des Synestrol P 24 und Mesamoll der Lösungspunkt höchstens bei 115° C liegt, während er bei den entsprechenden 43%igen Mischungen etwa 135° C beträgt. Für die Praxis ergibt sich daraus der Schluß, daß die Geliertemperatur bei stark weichgemachten Produkten höher zu wählen ist als bei Mischungen, die weniger Weichmacher enthalten.

Weiterhin scheint sich ein schon aus der Praxis bekannter qualitativer Zusammenhang zwischen dem Geliervermögen eines Weichmachers, das in der Lage des Lösungspunktes seinen Ausdruck findet, und seiner Wirksamkeit hinsichtlich der Kältefestigkeit des gelierten Produktes zu bestätigen. Von uns durchgeführte Versuche über die Kältefestigkeit von Mischungen

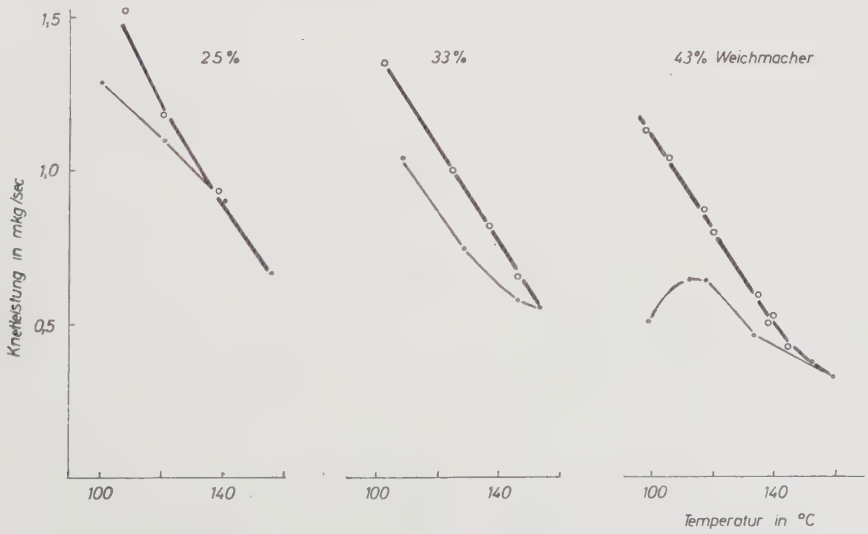


Abb. 9. Gelierdiagramm HA 98 / Edenol 242 (Diheptyl- Dinonylphthalat-Gemisch)

aus PVC mit den fünf im Brabender-Plastographen untersuchten Weichmachern ergaben nämlich, daß die Kältefestigkeit dieser Mischungen in der Reihenfolge Mesamoll — Synestrol P 24 — Palatinol AH — Edenol 242 — Edenol 133 zunimmt, während für das Geliervermögen gerade die entgegengesetzte Reihenfolge zu nennen ist, wie aus unseren oben mitgeteilten Ergebnissen leicht ersichtlich ist. Vielleicht darf man diese Beobachtung verallgemeinern und sagen, daß solche Weichmacher, die über starke Wechselwirkungskräfte zum Polyvinylchlorid verfügen und daher schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gelierend wirken, die Einfriertemperatur des gelierten Produktes nicht so stark herabsetzen wie andere Weichmacher, die weniger ausgeprägte Wechselwirkungskräfte zum Polyvinylchlorid betätigen können und daher höhere Temperaturen zur Gelierung benötigen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gelierung von Polyvinylchlorid mit verschiedenen Weichmachern untersucht mit dem Ziel, darüber Aufschluß zu bekommen, ob zur Erreichung einer vollständigen Gelierung eine gegebenenfalls von der Art des Weichmachers abhängige Mindesttemperatur erforderlich ist oder ob durch entsprechend ausgedehnte Gelierzeiten auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine völlige Gelierung erzielt werden kann. An Hand experimentellen Materials konnte gezeigt werden, daß bei PVC-Weichmacher-Kombinationen ein Temperaturbereich existiert, in dem die Wechselwirkung zwischen den Komponenten zwar bei konstant gehaltener Temperatur zu einem Gleichgewicht führt, daß aber innerhalb dieses Temperaturgebietes durch Steigerung der Temperatur eine Verschiebung des Gelierungsgleichgewichtes erreicht wird und daß erst oberhalb einer in Anlehnung an J. F. Ehlers und K. R. Goldstein als Lösungspunkt bezeichneten Temperatur die Gelierung vollständig wird. Dies ist daran zu erkennen, daß oberhalb des Lösungspunktes eine Steigerung der Geliertemperatur keine Verlagerung der Viskositäts-Temperatur-Funktion des gelierten Produktes (Abkühlungskurve) mehr hervorruft.

Die auch auf Mischungen verschiedenen Weichmachergehaltes ausgedehnten Untersuchungen zeigen ferner, daß die Lage des Lösungspunktes mit abnehmendem Weichmachergehalt sich nach tieferer Temperatur verschiebt.

Literatur

1) Beck, G., Kunststoffe **42**, 37 (1952).
2) Ehlers, J. F. und K. R. Goldstein, Kolloid-Z. **118**, 137 (1950).
3) Bergen, H. S. und J. R. Darby, Ind. Eng. Chem. **43**, 2404 (1951).
4) Schmidt, P., Kunststoffe **41**, 23 (1951); **42**, 142 (1952).
5) Müller, F. H., Kolloid-Z. **112**, 1 (1948).

From the Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur

Comparative Study of the Effect of some Macro-Molecules and Some Simple Molecules on Dropping Mercury Electrode Capacity

By S. L. Gupta

With 16 figures

(Eingegangen am 7. April 1954)

Introduction

While studying the effect of surface active substances on the kinetics of discharge of metallic ions at the dropping mercury electrode in pulsating fields (1), it was observed that the velocity of discharge was greatly brought down by the presence of such substances as gelatine. An elegant technique based on the measurement of phase difference has been used by Randles (2), who has reported that addition of gelatine brought down the rate of discharge of cadmium ion by thousand times. Keilin has also made a similar observation in polarographic measurements (3). This has been attributed to the surface active substance getting adsorbed at the mercury surface and hindering electrode processes in the covered areas. This adsorption of surface active substances is known to lower the capacity of the electric double layer and is often responsible for low values of capacity reported in literature (4). From the point of view of studying the adsorbability of surface active substances at mercury aqueous interfaces, it would be better to investigate the latter phenomenon as the number of complicating factors is smaller and the results would be easier to interpret.

The first detailed investigation of the effect of surface active substances on the capacity of the dropping mercury electrode was made by Frumkin and Proskurnin (5). Their experiments showed the existence of two maxima with a strong depression in the middle part in the capacity potential curve of sodium-sulphate saturated with octyl alcohol. These features were

confirmed by the more precise measurements of Grahame (6). The pulsating field technique (5) was shown in this laboratory to be very convenient for the investigation of these phenomena (7) and later but independently by Breyer and Hacobian (8). Interesting results have been obtained with regard to the behaviour of bromocresolpurple at the mercury aqueous interfaces (9, 10).

The present work relates to a comparative study of the effect of some macromolecules such as invertase, insulin; and albumin on the one hand and the simple molecules like isobutyl alcohol and isopropyl alcohol on the other, under different conditions of p_H.

Experimental

Materials used:

I) Invertase used was supplied by Messrs. Sugar Manufacturer's Supply Co. Ltd., 7—8, Idol Lane, London. As per details kindly supplied by the firm, the invertase was prepared from Bakers Yeast, carefully purified and stabilised by using purest glycerine and has been certified as not containing any other surface active substance or nitrogeneous substance. The time value of the invertase sample used was found to be 58 minutes.

II) Insulin: — The B.D.H. crystalline product having a concentration of 23 units per milligram was used.

III) Egg albumin: — was Merck's pure chemical.

IV) Isopropyl and isobutyl alcohols were Merck's purest quality, redistilled twice in all glass Vigreux Fractionating column having six indentations before use. The middle one-third of the distillate was used for the experiments.

V) The other chemicals used were of 'analar' quality of B.D.H.

VI) The mercury used for pool electrode and dropping electrode, was passed through Meyers column, washed with distilled water, dried, distilled under reduced pressure in a current of air and passed through a sintered glass filter.

Technique of Measurement:

The apparatus employed in the present investigation is the same as what has been described before (7, 9). This consists in applying to a dropping mercury electrode, 50 cycles A.C. ripple of $\pm$ 45 mv- (r.m.s.) over the D.C. potential and observing the alternating component of the resulting pulsating current. As the capacitative impendence of the dropping mercury electrode is much higher than the rest of the impendence of the system, the magnitude of the alternating current gives a measure of the dropping mercury electrode capacity. The D-C potentials have been expressed with reference to the saturated calomel electrode. The constants of the dropping mercury electrode are as follows:—

$m = 0.00306$ gm/sec.

$t = 0.7$ sec. per drop in 0,1 M KCl, in open circuit.

0,1 Molar potassium chloride solution was used as the indifferent electrolyte and was invariably shaken and kept in contact with mercury and mercurous chloride. In each case, the measurements were taken with the indifferent electrolyte and the effect of the surface active substances has been expressed in terms of the percentage increase (with sign) of the alternating current, which gives practically the percentage increase in the average differential capacity. It has been shown by experiments in this laboratory that the percentage increase in the current brought about by surface active substances of low molecular weight is independent of the size of the drop or even the time of the dropping within certain limits (11). The dropping mercury electrode was cathodic throughout the measurements.

Discussion

General features: Previous work in this laboratory has shown that the surface active substances profoundly affect the double layer capacity of the dropping mercury electrode. The nature of the effect depends upon the potential to which the dropping electrode is polarised. At the lower cathodic potentials which are normally in the neighbourhood of the electrocapillary zero, a lowering of the capacity is caused by the surface active substance. At some higher cathodic potential the capacity sharply rises to a peak and on raising the potential a little further (by about 20 m.v.) the capacity drops down tremendously. Further rise of the cathodic potential tends to make the capacity reach the values corresponding to those obtained with the solution free from the surface active substance. Since this feature giving rise to the peak is mainly caused by a more or less sudden desorption of the surface active substance, this potential has been referred to as "desorption potential". The initial lowering of capacity has been attributed to the adsorption of surface active substances which interfere with the electrode processes necessary for the passage of the capacitative current. This depression of capacity near the electro-capillary zero has been observed in all the cases studied. At higher concentrations of the surface active substance there is an increase in the depression of the capacity presumably due to (1) increase in the rate of adsorption at the higher concentrations and (2) increase in the fraction of the surface covered by adsorption at equilibrium at the higher concentration. Adsorption is caused by the hydrophobic group of the surface active substance trying to get away from the aqueous phase. The later shooting up of the capacity to form the desorption peak has been shown to be caused by the sudden desorption of the surface active substance. This has been interpreted as due to the charged highly cathodically polarised mercury surface attracting the water dipoles

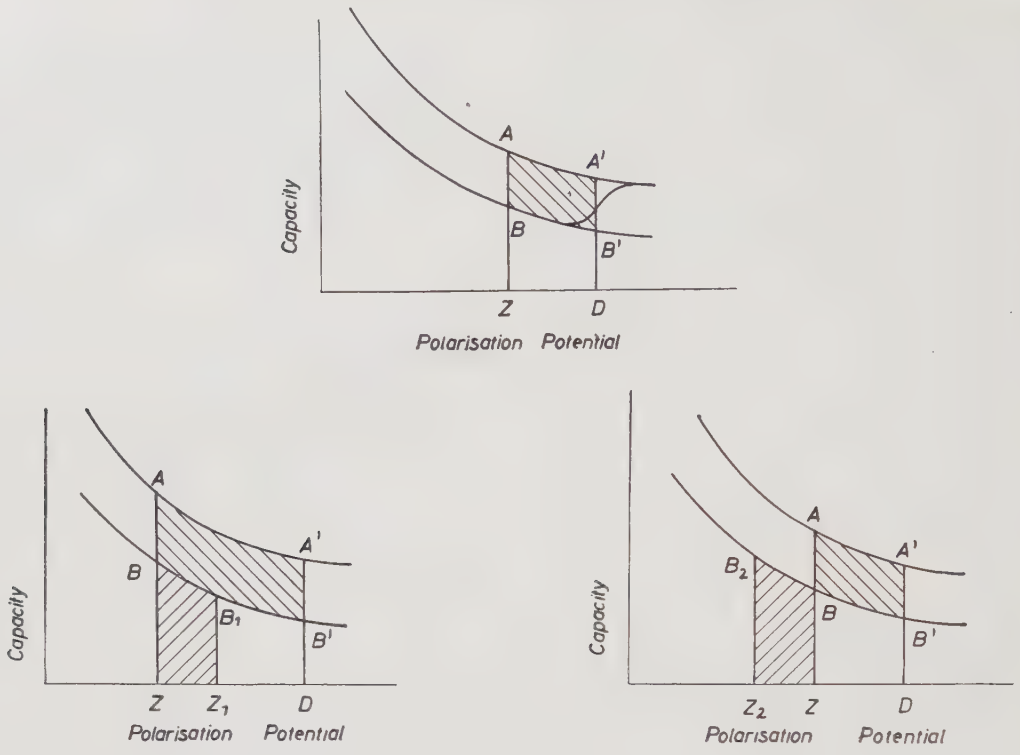


Fig. 1.

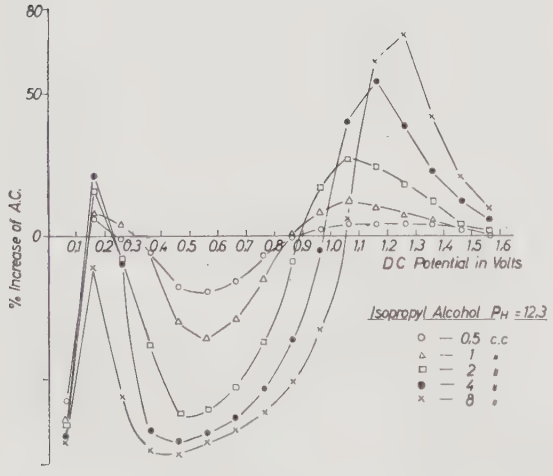


Fig. 2.

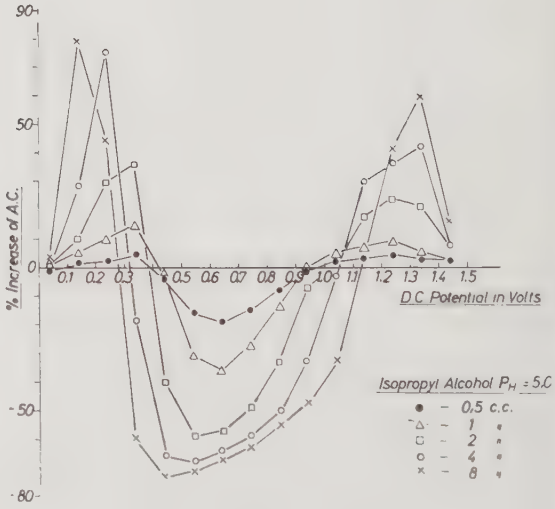


Fig. 3.

in preference to the surface-active substance. The theory indicated that a similar desorption peak should also be observed on the negative side of the electro-capillary zero. An examination of the figures in the present work shows the presence of nearly all these features with all the simple molecules examined. There are however large differences in the actual magnitudes of these effects.

Factors affecting the magnitude of the desorption peaks

Case 1. Let us first consider a dropping mercury electrode immersed in a solution of an electrolyte like potassium chloride

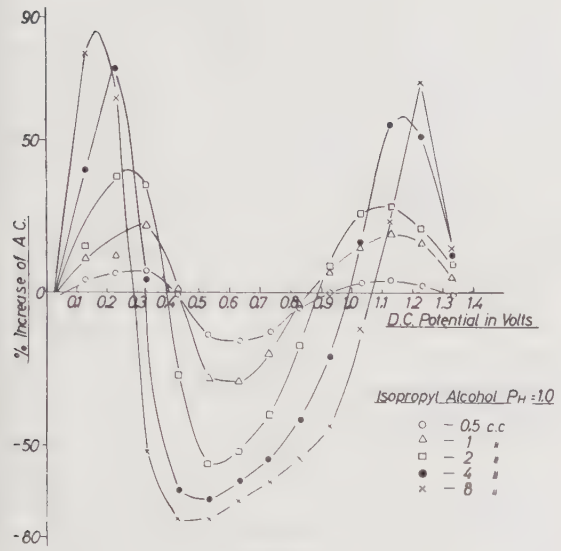


Fig. 4.

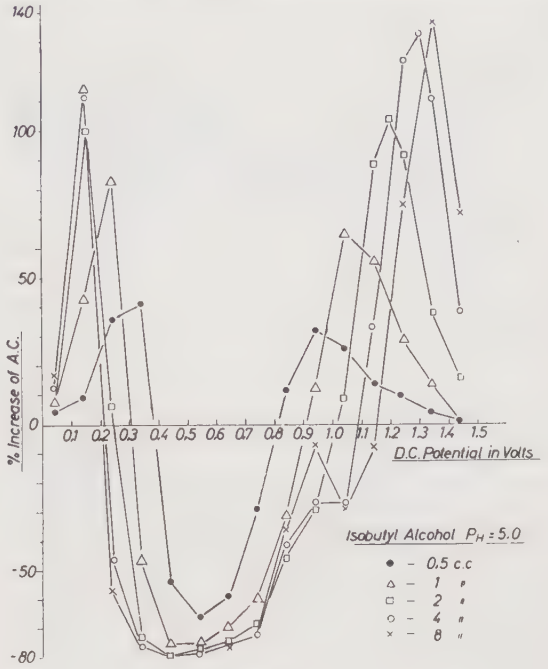


Fig. 6.

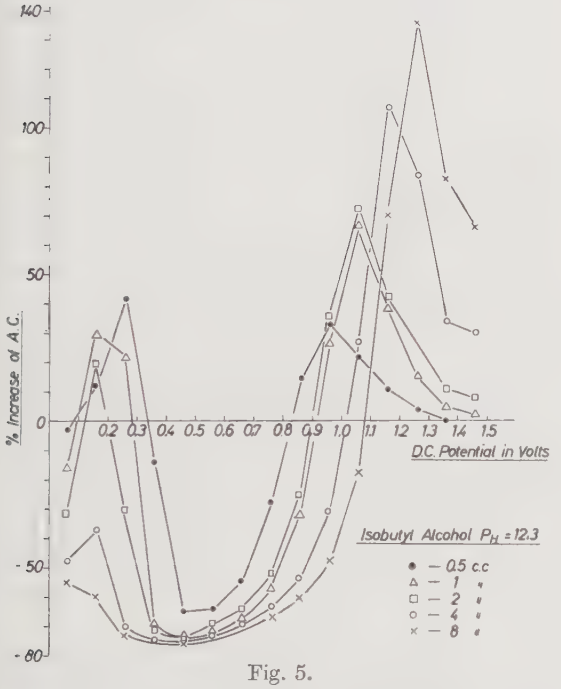


Fig. 5.

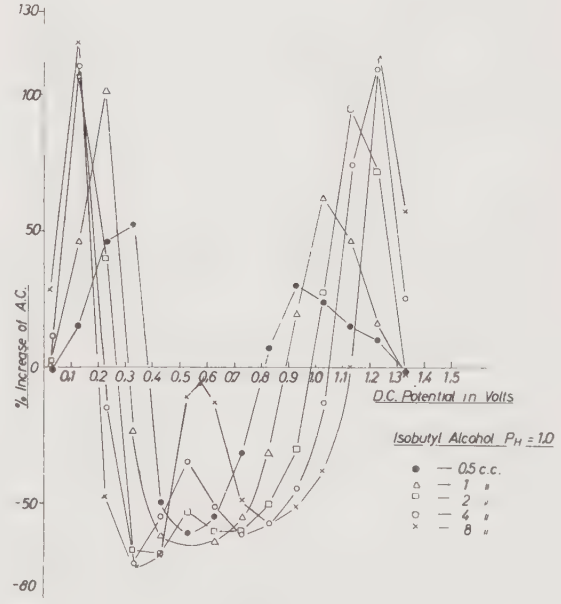


Fig. 7.

free from surface active substances. The alternating current produced due to an a.c. ripple 'ΔE' (r.m.s. millivolts) is related to the current i (in r.m.s. milliamperes) by the equation $i = \Delta E/1/\omega c$ where $\omega = 2\pi n$, n is frequency of the a.c. ripple and c is the differential capacity of the dropping mercury electrode. We shall discuss the different possibilities with reference to a few hypothetical curves. In figure 1 is shown the curve AA' giving the differential capacity of the dropping mercury electrode in pure indifferent electrolyte solution and BB' gives that in the solution containing the surface active substance. Let z represent the electro-capillary zero and D the desorption

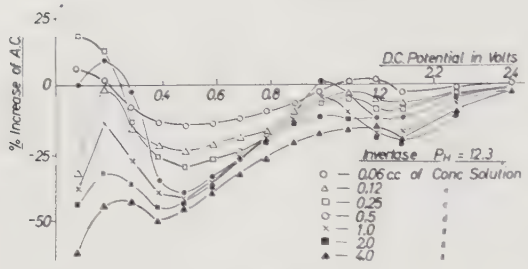


Fig. 8.

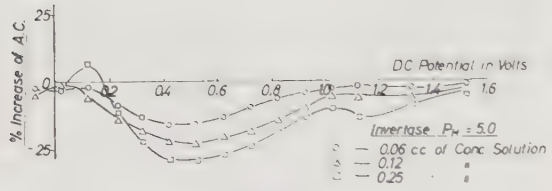


Fig. 9.

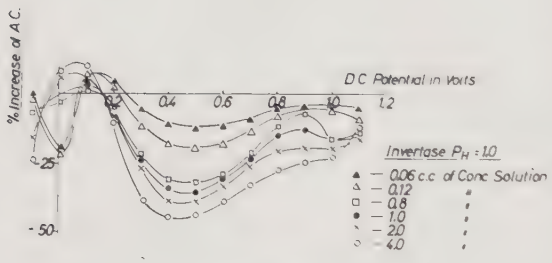


Fig. 10.

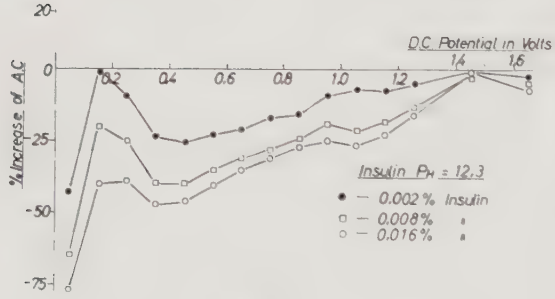


Fig. 11.

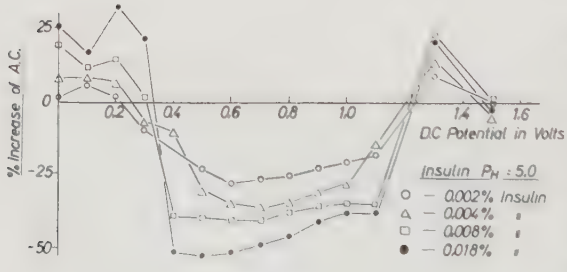


Fig. 12.

potential. The curve BB' is under the assumption that no desorption is allowed to occur due to operation of the potential. It is further assumed that the electrocapillary zero is not shifted by the addition of the surface active substance. In the first instance it is proposed to consider a case wherein the desorption occurs suddenly at B'. At potentials sufficiently removed from B' the differential capacity would be given by BB' on the anodic side of B' and by $A\mathfrak{A}'$ on the cathodic side of B'. The complete variation of capacity near B' during the operation of the a.c. ripple can thus be represented by the dotted line. The alternating current contribution due to this factor can be computed thus, since the charges at A und B are zero, that at A' and B' can be put respectively equal to areas under the curves AA' and BB'. The difference in electric charge Δq at the dropping mercury electrode between the points A' and B' corresponds to the area $AA'BB'$. The current passing due to this factor assuming complete sorption and desorption would be equal to $\Delta q/\pi/\omega$ or $\Delta q\omega/\pi$ (Each sorption or desorption process which occurs during half a cycle involves a transfer of 'q' units of charge across the interface. The transfer of charge across the interface during sorption and desorption may be pictured as caused by the changes in the orientation of the dipoles near the mercury surface and the distribution of ions on the solution side of the interface.). The total alternating current is the vectorial sum of the two contributions: first from the a.c. ripple itself and secondly from the transfer of charge due to desorption and sorption processes. In the present case the magnitude of the desorption peak would depend upon 1) the magnitude of the dynamic capacity which occurs by the action of changing potential and 2) the extent of depression of capacity brought about by adsorption of surface active substance.

Case 2. In this we shall consider all conditions identical with case 1, except that the electro-capillary zero is shifted from z to z_1 by the presence of surface active substance. In this case the Δq comes out to be the area given by the shaded polygon $AA'BB'\,Z_1\,ZA$. This is much higher than the corresponding quantity in case 1. This leads us to the result that the shift of the electro-capillary zero to more cathodic potentials would enhance the negative

desorption peak. Similar argument would show that the positive desorption peak would be depressed under these conditions.

Case 3. In this case we shall consider the shift of the electro-capillary zero from Z towards more anodic potential. In this case the Δq comes out to be the difference between the shaded areas $AA'B'B$ and BZZ_2B_2. These considerations show that the shift of the electro-capillary zero to more anodic potential would bring down the magnitude of the negative desorption peak. Similar argument would show that the magnitude of the positive desorption peak would be enhanced.

In all the three cases if the sorption and desorption instead of taking place completely occurs only partially due to limited time available, the magnitude of desorption peak would get lowered. With macro-molecules it may be expected in general that the adsorption and desorption processes may be sluggish due to high molecular weight and would therefore exhibit a lowering of the magnitude of the desorption peak.

Effect of p_H on the magnitude of the desorption peaks of alcohols:

In terms of the above discussion relating to some typical cases, one can interpret the effect of p_H on the curves obtained with the alcohols. It is found that the positive desorption peaks are enhanced by the lowering of p_H. This indicates that the electro-capillary zero is shifted towards cathodic potentials at lower p_H. This interesting feature needs experimental investigation. The theory also predicts that the negative desorption peak should be diminished by lowering of p_H. But, this effect is not pronounced, which only hints at other factors which should be taken into account while accounting for the phenomenon.

Effect of concentration of the alcohols on the magnitude of the desorption peaks:

At lower p_H values (1.0 and 5.0) the increase in concentration of the alcohols elevates the desorption peak, presumably due to larger transfers of charge in the sorption and desorption processes of higher concentrations. At p_H 12.3 however, the positive desorption peaks get progressively depressed by the increase in the concentration of the alcohol. This is observed

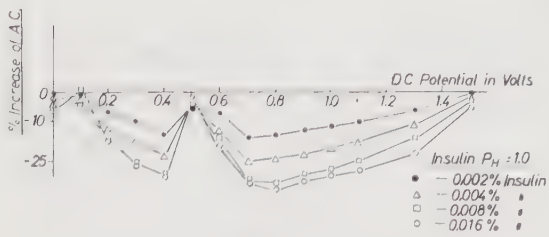


Fig. 13.

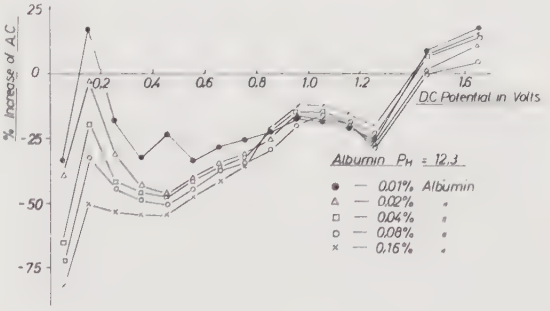


Fig. 14.

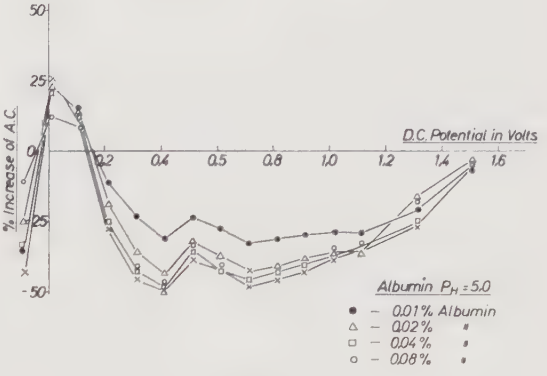


Fig. 15.

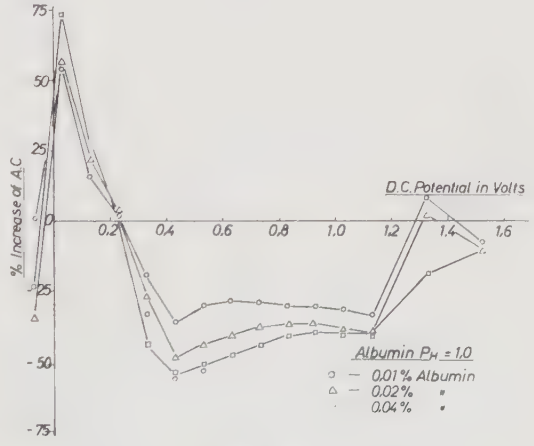


Fig. 16.

both with isopropyl alcohol and isobutyl alcohol. This effect appears to be due to the fact that we are dealing with an average figure of the capacity. During the sorption past of the cycle, the strong adsorption would tremendously depress the capacity, whereas due to sorption and desorption during the full cycle, there would be an increase in the dynamic capacity. The actual current observed would be determined by the weighted average of these two factors. At p_H 12.3, at potentials on the positive side of the electro-capillary zero, the adsorption appears to be greatly enhanced by a rise in concentration and the depression of capacity due to rise in adsorption is so high that any enhancement of the dynamic capacity due to the sorption and desorption process is unable to compensate the depression due to adsorption. This results in the formation of a peak even though the capacity never exeeds that showed by the pure indifferent electrolyte solution.

Shift of the desorption potential with concentration

There is a clear shift of the desorption potentials to values away from the electrocapillary zero, as the concentration rises. This is particularly clear with the negative peaks. This feature is similar to what has been observed with pyridine earlier (12,13). The data of the present paper are not considered sufficiently precise for any quantitative interpretation.

A special feature with isobutyl alcohol

At p_H 1.0, isobutyl alcohol gives a small intermediate peak, in addition to the usual two peaks. The magnitude of this peak increases with rise in concentration of the alcohol. This interesting feature needs further work for interpretation. It is to be seen that there is a slight tendency for the peak at the highest concentrations even at p_H 5.0.

The behaviour of colloidal solutes:

It is to be seen that the colloids in general, though may show sufficiently high depression of capacity due to adsorption, the desorption peaks are either small or absent altogether. This is in accordance with the theory proposed earlier in this paper. Owing to the high molecular weight, the macro-molecules are unable to adsorb and desorb sufficiently quickly in the pulsating field at the desorption potentials. The desorption peak is therefore either non-existent or small. The only notable exception to this is the case of albumin at p_H 1.0. This is presumably due to either its containing a component which forms a low molecular weight surface-active solute at p_H 1.0, or it may be due to a high mobility acquired by parts of the spread albumin molecule which may get sorbed and desorbed by the action of the pulsating field.

Conclusion

The observations recorded in the present paper show the essential differences in the behaviour of colloidal and truly dissolved surface active solutes at the dropping mercury electrode. An attempt has been made to interpret the observed facts consistently on the basis of a comprehensive theory. The field is new, and further work appears to be necessary before a complete explanation of all the observed phenomena can be given even qualitatively.

Summary

1. A comparative study of the effect of some macro-molecules such as invertase, insulin, and albumin on the one hand and the simple molecules like isobutyl alcohol and isopropyl alcohol on the other, on the dropping mercury electrode capacity has been investigated. Effect of shift of the electro-capillary zero on the magnitude of the desorption peaks have been examined taking some typical cases.
2. It is found that the positive desorption peaks are enhanced by the lowering of p_H. This indicates that the electro-capillary zero is shifted towards cathodic potentials at lower p_H.
3. At lower p_H values (1.0 and 5.0) the increase in concentration of the alcohol elevates all the desorption peaks, whereas at p_H 12.3 the positive desorption peaks get progressively depressed by the increase in the concentration of the alcohols studied. These effects have been discussed.
4. There is a shift of the desorption potentials to values away from the electro-capillary zero, as the concentration of the surface active substance increases.
5. At p_H 1.0 isobutyl alcohol gives a small intermediate peak, in addition to the usual two peaks. The magnitude of this peak increases with rise in concentration of the alcohol.
6. It is to be seen that the colloids in general, though they may show sufficiently high depression of capacity due to adsorption, the desorption peaks are either small or non-existent. This is attributed to the highly sluggish movements of the macro-molecules.

Zusammenfassung

1. Die Wirkungen verschiedener makromolekularer Substanzen, wie Invertase, Insulin und Albumin, einerseits und kleiner Moleküle, wie Isobutyl- und Isopropylalkohol, andererseits auf die Kapazität der Quecksilbertropfelektrode wurden verglichen. In einigen typischen Fällen ließ sich die Verlagerung des elektrokapillaren Nullpunktes in Abhängigkeit von der Höhe der Desorptionsspitzen prüfen.
2. Positive Desorptionsspitzen werden bei Erniedrigung des p_H-Wertes erhöht. Daher verschiebt sich mit kleineren p_H-Werten der elektrokapillare Nullpunkt zu negativen Werten.
3. Bei niedrigen p_H-Werten zwischen 1 und 5 vergrößert steigende Alkoholkonzentration alle Desorptionsspitzen, während bei p_H 12,3 die positiven Desorptionsspitzen mit wachsender Alkoholkonzentration laufend erniedrigt werden. Diese Effekte werden diskutiert.
4. Wächst die Konzentration an oberflächenaktiver Substanz, so entfernen sich die Desorptionspotentiale vom elektrokapillaren Nullpunkt.
5. Für p_H 1 ergibt Isobutylalkohol zusätzlich zu den zwei normalen Spitzen ein kleines zwischenliegendes Maximum, dessen Höhe mit steigender Konzentration im Alkohol steigt.
6. Es zeigt sich im allgemeinen, daß die Desorptionsspitzen für Kolloide entweder klein sind oder nicht existieren, obwohl die Kapazität der Elektroden entsprechend der Adsorption abnimmt. Dies ist der relativ hohen Trägheit der Makromoleküle zuzuschreiben.

Acknowledgement

The author wishes to thank Professor K. S. G. Doss, D. Sc., F. R. I. C., F. Inst. P., F. A. Sc., Professor of Sugar Chemistry, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur, for his guidance and Professor J. M. Saha, M. Sc., Director, Indian Institute of Sugar Technology, for his kind interest in the work. The author wishes to record his grateful thanks to Dr. H. C. Saraswat, M. Sc., Ph. D., for his valuable co-operation.

References

1) Kalyansundaram and Tandon, still unpublished.
2) Randles, Faraday Soc. Disc. **1**, 11 (1947).
3) Keilin, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1984 (1948).
4) (a) Breyer and Gutman, Faraday Soc. Disc., **1**, 25 (1947).
(b) Er-shler, Faraday Soc. Disc., **1**, 48 (1947).
(c) Bowden and Grew, Faraday Soc. Disc., **1**, 49 (1947).
5) Proskurnin and Frumkin. Trans. Far. Soc. **31**, 110 (1935).
6) Grahame, Amer. Chem. Soc. **68**, 301 (1946).
7) Doss and Kalyansundaram, Proc. Indian Acad. Sc. **35**, 27 (1952).
8) Breyer and Hacobian, Austr. J. Scien. Res., Series A, **5**, 500 (1952).
9) Doss and Gupta, Proc. Indian Acad. Sc. **36**, 493 (1952).
10) Gupta, J. Sci. Ind. Res. **12B**, 84 (1953).
11) Doss and Gupta, Under Publication.
12) Doss and Kalyansundaram, Curr. Sci. **20**, 199 (1951).
13) Doss and Kalyansundaram, Proc. Ind. Acad. Sc. **35**, 173 (1952).

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln

Teil I: Die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und Netzmittel

Von Shuji Saito

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1954)

Bekanntlich nimmt die Viskosität einer wässerigen Polyelektrolytlösung (PE) durch Zusatz eines einfachen Elektrolytes erheblich ab, wobei die Ionen entgegengesetzter Ladung zu PE eine entscheidende Rolle spielen, während die gleichnamig geladenen Ionen kaum wesentlich sind (1).

Ich habe früher die Wechselwirkung zwischen einigen Netzmitteln (Detergentien) und den nicht-ionischen Polymeren wie Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyvinylazetat (PVAZ) durch Viskositätsmessung untersucht (2,3). Hierbei wurde festgestellt, daß diese Polymeren mit den betreffenden Netzmitteln eine Komplexverbindung ergeben, mit deren Bildung nicht nur die Ion-Dipol-Kraft zwischen Ionenteil des Netzmittels und den Dipolen des Polymeren, sondern auch die apolare van der Waalskraft zu tun hat, d. h. der Lösungszustand der Polymeren durch die arteigene Wechselwirkung der beiden Komponenten stark beeinflußt wird (siehe Teil III dieser Mitteilungen). Damit ist auch er-

klärt, daß die eigentliche kritische Mizellkonzentration (CMC) der Netzmittellösung zu dieser Wechselwirkung keine direkte Beziehung zeigt (2,3).

Bekanntlich verhält sich ein amphipathischer Elektrolyt unterhalb seiner CMC dem einfachen Salz ähnlich, z. B. in seiner elektrischen Leitfähigkeit (4). Doch ist aus früheren Versuchen ohne weiteres noch zu erwarten, daß sich ein Netzmittel-Ion in Wechselwirkung mit PE, selbst unterhalb CMC, anders verhält als ein einfaches Salz. Wenn PE und Netzmittel entgegengesetzter Ladungen miteinander vermischt werden, findet man natürlich die Trübung, die Flockenbildung oder umgekehrt die Peptisation, je nach dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten (5). In dieser Mitteilung habe ich nur den Fall behandelt, in dem PE und Netzmittel die gleiche Ladung haben. Kanamaru und Masuda haben schon zu dem praktischen Zwecke, wegen der Filtrierbarkeit der Na-Alginatlösung, ähnliche Untersuchungen ausgeführt (6).

In der früheren Mitteilung habe ich darauf hingewiesen, daß die Wechselwirkung zwischen den nicht-ionischen synthetischen Polymeren und Netzmittelionen als ein Modell der komplizierten Wechselwirkung von Protein und organischen Ionen (7, 8) verwendet werden könnte. Das in dieser Mitteilung angenommene Wechselwirkungsmodell zwischen PE und Netzmittel-Ionen würde ein noch besseres und angepaßteres Modell darstellen.

Versuchsmaterialien

Polyakrylsäure (PAS) ist ein Produkt vom Untersuchungslaboratorium der Toa Gosei Kagaku GmbH. in Nagoya. Carboxymethylzellulose (CMZ) ist ein Produkt von Nippon CMC GmbH. in Tokyo, welches durch Elektrodialyse in die freie Säure hergestellt ist. Das Carboxylradikal beträgt 70% der Gesamtzahl an Glukoseradikalen. K-Polyvinylsulfat (PVSK) ist ein Produkt von Wako Junyaku GmbH. in Osaka. Die Polymerisationsgrade dieser drei anionischen PE sind sämtlich unbekannt.

Na-Dodecylsulfat (NDS) ist ein Produkt vom Untersuchungslaboratorium der Kao Yusi GmbH. in Wakayama und wurde aus Alkohol dreimal umkristallisiert. Aerosol (OT) (Na-di(2-äthylhexyl)sulfobernsteinsäure) ist ein Produkt der American Cyanamide and Chemical Corporation in USA (100% pure Pellet) und wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Diese Netzmittel zeigen die speziellen Wirkungen für PVA und PVAZ (3).

Versuchsmethode

Die Versuchsmethode ist dieselbe wie in der vorigen Mitteilung. Insbes. wird eine wässerige PE-Lösung bestimmter Konzentration mit einer Netzmittellösung verschiedener Konzentration vermischt, und die spezifische Viskosität des Gemisches gegen die Viskosität der Netzmittellösung von gleicher Konzentration ohne PE wird mit Ostwald-Viskosimeter gemessen. Die Konzentration des zugesetzten Detergents liegt meist unterhalb der CMC (0,008 Mol/L. für NDS, 0,0055 Mol/L. für Aerosol (OT)). Die Viskositäten dieser Lösungen sind fast gleich der des reinen Wassers.

Versuchsergebnisse

Da die Dissoziation des PE vom p_H der Lösung abhängig ist, verändert sich iher Viskosität auch durch Zusatz von NaOH oder HCl. Abb. 1 zeigt die (η_{sp}/c_s)-Beziehung der PAS-NDS-Lösung in verschiedenem p_H, in denen η_{sp} die spezifische Viskosität der PE-Detergentlösung und c_s die Konzentration (Mol/L) des zugesetzten Netzmittels oder einfachen Salzes darstellt. Im Gebiet größeren p_H's, also bei der hohen Neutralisation, verlaufen die (η_{sp}/c_s)-Kurven für NDS- oder NaCl-Zusatz fast gleichförmig ohne besondere Eigentümlichkeit. Doch ist die η_{sp}-herabsetzende Wirkung des NaCl stärker als die des NDS.

Wenn sich der Dissoziationsgrad von PE erniedrigt, schwächt es die η_{sp}-herabsetzende Wirkung von NaCl ab, und durch Zusatz von NDS ergibt jede (η_{sp}/c_s)-Kurve ein Maximum und Minimum. Wenn

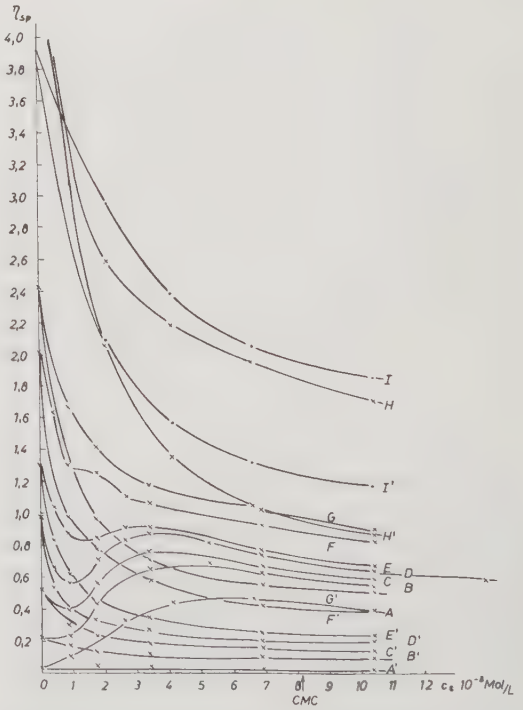


Abb. 1. η_{sp} von PAS-Lösung (0,0045 Grundmol/L.) gegen die zugesetzte Konzentration (c_s) von NDS oder NaCl bei verschiedenem p_H bei 32° C. Die Zeichen der Kurve A, A', B, B', C, C', usw. entsprechen denen in Tab. 1

Tabelle I

Quotient $\left[\frac{\eta_{sp}\,(\text{PAS} + \text{NDS}) - \eta_{sp}\,(\text{PAS} + \text{NaCl})}{\eta_{sp}\,(\text{PAS ohne Zusatz})}\right]$

bei verschiedenem p_H und Konzentrationen von zugesetztem NDS und NaCl. $c_p = 0{,}0045$ Grundmol/L. 32° C

	Konzentrationen (Mol/L) von NDS und NaCl				Kurve (Abb. 1) für	
	0,00174	0,00347	0,00794	0,0104	NDS	NaCl
Zugesetztes HCl 0,0035 N	4	9	11	9	A	A′
0,0005 N	1,41	2,41	2,41	2,0	B	B′
0,00014 N	0,63	1,13	0,95	0,83	C	C′
0 (p_H 4,4).....	0,39	0,63	0,56	0,44	D	D′
Neutralisation durch NaOH:						
2,5%	0,29	0,43	0,39	0,32	E	E′
6,25%	0,23	0,24	0,25	0,20	F	F′
8,75%	0,185	0,20	0,195	0,157	G	G′
25%	—	0,17*)	0,195*)	0,180	H	H′
50%	—	0,18*)	0,190*)	0,177	I	I′

*) interpoliert aus der Abb. 1.

die Dissoziation des PE durch Zusatz von überschüssigem HCl (0,0035 N) vollkommen unterdrückt wird, nimmt η_{sp} durch Zusatz zuerst zu und mit zunehmender NDS-Konzentration erreicht es ein Maximum, um dann allmählich wieder abzunehmen, wohingegen durch Zusatz von NaCl η_{sp} fast unverändert bleibt. Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Wirkung von NDS und NaCl auf PAS-Lösung bei verschiedenen Neutralisationsgraden.

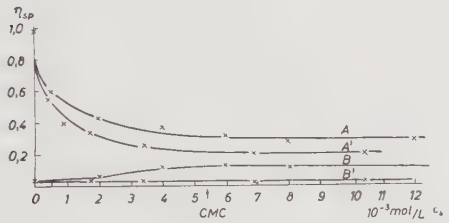


Abb. 2. η_{sp} gegen c_s für PAS-Lösungen beim Zusatz von Aerosol (OT) und NaCl. $c_p = 0{,}0045$ Grundmol/L. 32° C

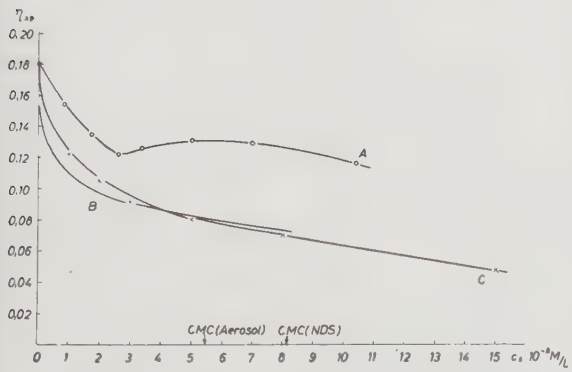


Abb. 3. η_{sp} gegen c_s für CMZ-Lösung beim Zusatz von NDS (A), Aerosol (OT) (B) und NaCl (C). $c_p = 0{,}0500$ M/L. im Bezug auf — COOH Radikal. 32° C

Abb. 2 zeigt die Wirkung von Aerosol (OT) auf die η_{sp} von PAS-Lösung (0,0045 Grundmol/L). Die Kurven A, A′ sind (η_{sp}/c_s)-Beziehungen für wässerige PAS-Lösung und B, B′ für 0,0035 N. HCl enthaltende PAS-Lösung beim Zusatz von Aerosol (OT) (A, B) und NaCl (A′, B′).

Im untersuchten Konzentrationsbereich ist der Unterschied der Wirkung zwischen Aerosol (OT) und NaCl nicht groß, und zwar zeigt Aerosol (OT) hier keine spezielle Wirkung wie NDS. Bei der unterdrückten Dissoziation zeigt sich auch keine erhebliche Viskositätszunahme wie durch NDS.

Abb. 3 zeigt (η_{sp}/c_s)-Beziehung der CMZ-Lösung im Zusatz von NDS, Aerosol (OT) und NaCl, in welchem die CMC-Konzentration in Bezug auf — COOH Radikal 0,0005 M/L ist. Unterhalb 0,004 Mol/L. NDS scheidet sich allmählich eine winzige Menge pulvrigen Niederschlags aus, welcher beim Strömenlassen durch Schlierentrübung zu erkennen ist. Mit zunehmender NDS-Konzentration peptisiert der Niederschlag, und die Lösung wird wieder klar. Der Niederschlag löst sich klar im warmen Wasser und in Benzol. Die Viskositätsmessung wurde mit der klaren Mutterlauge durchgeführt. Aerosol (OT) scheidet keinen Niederschlag aus.

Die Kurve A (NDS-CMZ) der Abb. 3 zeigt ein Maximum und Minimum wie NDS-PAS-System, wobei ein deutlicher Unterschied für die Wirkung von NaCl (Kurve C) zu erkennen ist. Aus der Kurve B (Aerosol (OT)-CMZ) der Abb. 3 ist ersichtlich, daß die viskositätserniedrigende Wirkung des Aerosol (OT) fast der des NaCl ähnlich ist.

Diskussion

Die Viskosität der amphipathischen Kolloidelektrolyten wie der Netzmittel unterhalb der CMC stimmt fast mit der der einfachen Elektrolyten überein, aber durch Zusatz von gewöhnlichem Salz vermindert sich die Aktivität, und die CMC erniedrigt sich ebenfalls (4). Also wäre die spezielle Wirkung der Netzmittel gegenüber der der einfachen Elektrolyte in diesem Versuche dadurch zu erklären, daß sich die CMC des Netzmittels bei Gegenwart des polyvalenten Polyelektrolyten PE erniedrigt, so daß die Aktivität des Netzmittels und von NaCl selbst unterhalb der eigentlichen CMC voneinander erheblich verschieden sind. Doch ist das Auftreten des Maximums und Minimums in der (η_{sp}/c_s)-Kurve aus dieser einfachen Annahme noch nicht zu erklären.

Die Viskosität der PAS-Lösung erniedrigt sich stark durch Zusatz von einem einfachen Salz im Gegensatz zu PVA (Teil III), aber wenn die Dissoziation des PE durch HCl-Zusatz unterdrückt wird, verhält sich PAS wie PVA (Kurve A' der Abb. 1). Aus Abb. 1 und 2 stellt man fest, daß die Wirkung der beiden Netzmittel für das undissoziierte PAS und für PVA einander sehr ähnlich ist, nicht nur in der Form der (η_{sp}/c_s)-Kurve, sondern auch in der unterschiedlichen Wirkung zwischen NDS und Aerosol (OT) (Abb. 3 und 6 in der Mitteilung I (3)). Wenn PAS vollkommen dissoziiert, verschwindet das Maximum und Minimum in der (η_{sp}/c_s)-Kurve für NDS, aber es stimmen die Kurven mit denen des NaCl nicht überein.

Als Salz sollte ein ionisches Netzmittel auf PAS-Lösung eigentlich viskositätsvermindernd wirken. Andererseits kann es auf undissoziierte Teile des PAS viskositätssteigernd wirken. Maximum und Minimum in der (η_{sp}/c_s)-Kurve kann man also

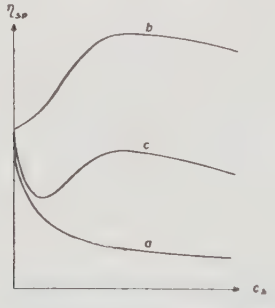


Abb. 4. Zur Wirkung des Netzmittels auf PAS (Erklärung s. Text)

diesen konzentrationsabhängigen entgegenlaufenden Effekten zuschreiben. Die Kurven in Abb. 4, in denen Kurve a und b die imaginären viskositätsab- und -zunehmenden Wirkungen darstellen und Kurve c den zusammengesetzten tatsächlichen Effekt, zeigen eine Analyse dieser Tatsache. Damit könnte das Verschwinden von Maximum und Minimum in der stark dissoziierten PAS-Lösung derart zu erklären sein, daß die stark viskositätsherabsetzende Komponente NDS die schwach viskositätssteigernde Komponente vollkommen überdeckt.

Diese Erklärung gilt gleicherweise für CMZ. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, wirken NDS und Aerosol (OT) in diesem Falle auch anders ein, besonders in Bezug auf die Niederschlagsbildung.

Das Durchlaufen eines Minimums bei der (η_{sp}/c_s)-Kurve des NDS-CMZ-Systems in Abb. 3 könnte man dadurch erklären, daß sich ein Teil des CMZ mit NDS verbindet und sich niederschlägt. Trotzdem ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen NDS, Aerosol (OT) und NaCl.

Die Frage der Bildung dieses Niederschlags ist noch nicht ganz geklärt. Wenn sich diese beiden Substanzen durch Coulomb-Kräfte miteinander verbinden und ausfallen würden, sollte der Niederschlag durch einfaches Erwärmen nicht wieder lösbar sein (5). Wir können die Tatsachen vielleicht so erklären, daß NDS, seinen Paraffinteil auswärts richtend, an einem Teil der CMZ locker adsorbiert wird, worauf die so verursachte Hydrophobisierung der CMZ-Oberfläche die Niederschlagsbildung hervorruft. Wir kennen viele Beispiele solcher Erscheinungen der Niederschlagsbildung und des Wiederauflösens in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff usw. oder durch Zusatz an überschüssigen Netzmitteln.

CMZ-Lösung schlägt sich nicht durch Aerosol (OT) nieder. Die viskositätsvermindernde Wirkung des Aerosol (OT) in diesem niedrigen Konzentrationsbereiche ist nur wenig größer als bei NaCl, was vielleicht auch auf die Erscheinung der empfindlichen Niederschlagsbildung durch NDS Einfluß zu haben scheint.

Weil PVSK ein starker PE ist, ist eine merkliche Wechselwirkung mit den Netzmitteln zu erwarten. Tatsächlich trübt sich 0,025 % PVSK-Lösung (0,002 Grundmol/L) falls alle — OH Radikale des ursprüng-

lichen PVA vollkommen mit — SO_4 verestert sind) schon durch Zusatz von 0,001 Mol/L. NDS und noch stärker mit 0,01 Mol/L., ganz anders als bei PAS und CMZ. Durch Zusatz von Aerosol (OT) trübt sich die PVSK-Lösung nicht im selben Konzentrationsbereich wie NDS. Bei PVA-Lösung und einmal solubilisierter PVAZ-Lösung ist keine Trübung bis zu mäßigen Konzentrationen von NDS merkbar (2, 3).

So ist die Wirkung der anionischen Netzmittel auf die anionischen Polyelektrolyte eine ganz andere als die der einfachen Salze, was auf der Adsorptionsfähigkeit der Detergentien an die Polymeren zurückzuführen ist, die durch ihre starke Oberflächenaktivität verursacht wird. Also wird die Problematik in dieser Mitteilung kurz gefaßt die Adsorption der Netzmittel an Polymere und die daraus resultierende Viskositätsbeziehung sein. PVA hat in einigen Detergentlösungen eine teilweise entknäueltere Form als in reinem Wasser, was als die Bildung scheinbar polyelektrolytischer Komplexe anzusehen ist (Teil II). Daraus kann man das PVA-ähnliche Verhalten der undissoziierten PAS wie in Abb. 1 ersichtlich verstehen. In der dissoziierten PAS-Lösung wird die Adsorption des anionischen Netzmittels wegen der Coulomb-Abstoßung verhindert. Tab. 1 bestätigt diese Ansicht, insbes. da das Verhältnis der Wirkungen von NDS und NaCl in jeder Zusatzkonzentration durch zunehmende Neutralisation der PAS abnimmt und bei über 25% Neutralisation endlich fast konstant bleibt.

Man könnte diesen Verlauf dadurch verstehen, daß die negative Ladung der PAS bei diesem p_H ausreicht, um Adsorption des negativen Netzmittel-Ions zu blockieren. Andererseits sammeln sich bei der Mizellbildung die gleichgeladenen Netzmittel-Ionen durch starke van der Waals-Anziehungskräfte. Im PAS-NDS-System ist bei hohem p_H aber eine starke Anziehungskraft nicht zu erwarten. Der auffallende Unterschied in der Wirkung von NDS und NaCl für die dissoziierte, also mäßig geladene PAS wäre daher nicht nur dadurch zu erklären, daß die negativen Detergent-Ionen, trotz der Coulomb-Abstoßung, durch die van der Waals-Kraft an die negative PAS adsorbiert werden, sondern auch vielmehr dadurch, daß sich die Aktivität des NDS teilweise in der PAS-Lösung, wie schon erwähnt, vermindert. Jedenfalls ist die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und Netzmittel viel komplizierter als zwischen Polyelektrolyt und einfachem Salz.

Bei der Wechselwirkung zwischen Protein und mit ihm gleichnamig geladenen organischen Ionen verbinden sich beide miteinander stöchiometrisch durch die Coulomb-Anziehung zwischen den organischen Ionen und den übrigbleibenden entgegengesetzten Ladungen in Protein bei dem betreffenden p_H (7, 10, 12, 13). Die Ion-Dipol-Bindung zwischen organischen Ionen und den Dipolen in Protein ist nur durch überschüssigen Salzzusatz hervorgerufen (10).

Bei der Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln ist zur Komplexbildung kein Salzzusatz nötig. Also könnte man schließen, daß diese Ion-Dipol-Anziehung ohne Salzzusatz auch in der Protein-Netzmittel-Wechselwirkung beobachtet werden müßte. Diese Bindungsart ist in der Proteinwechselwirkung vielleicht deshalb noch nicht gefunden worden, weil die Ion-Dipol-Anziehung durch die starke Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Substanzen vollkommen überwogen wird. Dieses Verhalten ist aus dem Versuch mit der vollständig dissoziierten PAS ersichtlich (Abb. 1). In dieser Beziehung ist die PE-Detergent-Wechselwirkung als ein noch konkreteres Modell zur protein-organischen Ion-Wechselwirkung anzusehen.

Neuerdings haben Klotz und Ayers beobachtet (14), daß sich ein organisches Molekül (p-Aminoazobenzol) mit den kationischen Radikalen des Rinderserumalbumins verbindet. Diese Bindung scheint wahrscheinlich durch die Ion-Dipol-Kraft zu erfolgen.

Zusammenfassung

Die Polyelektrolyten (Polyakrylsäure, Carboxymethylzellulose, K-Polyvinylsulfat) verhalten sich bei Zusatz gleichnamig geladener Netzmittel anders als bei Zusatz des einfachen Salzes, was durch die Analogie der Wechselwirkung zwischen Netzmittel und nichtionischen Polymeren wie Polyvinylalkohol zu erklären ist.

Literatur

1) Kimball, G. und H. Markowitz, J. Coll. Sci. **5**, 115 (1950).

2) Sata, N., und S. Saito, Kolloid-Z. **128**, 154 (1952) korr. ibid. **129**, 147 (1952).

3) Saito, S., ibid. **133**, 12 (1953).
4) McBain, J. W., Colloid Science, S. 240 (New York 1950).
5) Saito, S., Symposium der Kolloidchemie (Tokyo 1953).
6) Kanamaru, K. und K. Masuda, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Kogyo Kagaku Zassi) **53**, 260 (1950).
7) Klotz, I. M., Chem. Rev. **40**, 373 (1947).
8) Dervichian, D. G., Disc. Farad. Soc. **6**, 1 (1949).
9) Tamamusi, B., Rev. mod. Colloid Sci. **1**, 63 (1948) (japanisch).
10) Pankhurst, K. G. A., Research 'Surface Chemistry', S. 109 (London 1949).
11) Elkes, J. und J. B. Finean, ibid S. 281.
12) Klotz, I. M., F. A. Walker und R. P. Pivan, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1486 (1946).
13) Luck, J. M., Disc. Farad. Soc. **6**, 44 (1949).
14) Klotz, I. M. und J. Ayers, ibid **13**, 189 (1953).

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln

Teil II: Komplexbildung zwischen Polymeren und Detergent

Von Shuji Saito

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1954)

1. *Über die polyelektrolytischen Eigenschaften der wäßrigen Polymere-Netzmittel-Gemische*

Die Viskositätszahl einiger wäßriger Polymerenlösungen nimmt durch Zusatz von bestimmten Netzmitteln erheblich zu (23, 24). Man könnte für dieses Phänomen vorläufig folgende Mechanismen annehmen:

I. Die kettenförmige Assoziation oder die Bildung sog. sekundärer Strukturen der molekularen oder kolloiden Polymerenteilchen in der Lösung. Die Viskosität der hydrophoben Kolloidlösung nimmt dann zu, wenn die Kolloidteilchen miteinander eine sog. "scaffold"-Struktur bilden oder kettenförmig assoziieren wie Tabakmosaikvirus (1).

Das hydrophobe, trübe Polyvinylazetat (PVAZ) peptisiert sich vollkommen klar durch Zusatz von neutralen Na-Dodezylsulfat (NDS) oder Na-Alkylbenzolsulfonat, wobei eine merkliche Zunahme der Viskositätszahl $[\eta]$ zu erkennen ist. Nach der obigen Annahme könnte man vermuten, daß die Kolloidteilchen dabei durch die Dispersionskräfte zwischen den Paraffinteilen der adsorbierten Netzmittel Brücken bilden (siehe unten) und so eine durchsichtige sekundäre Struktur entsteht, welche die $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$-Zunahme hervorruft. Aber die Bildung dieser sekundären Struktur kann normalerweise kaum in dem verdünnten Sol stattfinden, und die Viskosität einer solchen Struktur muß auch gegen die thermische und mechanische Wirkung unbeständig sein, was ich jedoch experimentell — mit einer Ausnahme (24) — nicht beobachten konnte.

Da mit wasserlöslichem Polyvinylalkohol (PVA) fast der gleiche Effekt wie mit wasserunlöslichem PVAZ bei Wechselwirkung mit Netzmitteln zu erkennen ist, scheint der obenerwähnte Mechanismus noch nicht zureichend zu sein, zumal PVA bei seiner flexiblen Struktur in einer verdünnten Lösung durch Adsorption von Detergent wahrscheinlich vornehmlich intramolekulare, nicht intermolekulare Brükken bilden sollte und also $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ abnehmen würde.

II. Zunahme der Teilchendimension durch Detergentadsorption:

Einfache Vergrößerung der Teilchendimension ist zur Erklärung der experimentell beobachteten $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$-Zunahme selbstverständlich nicht ausreichend. Es muß also angenommen werden, daß sich Makromoleküle des PVAZ-Solteilchens durch Netzmittelzusatz nicht nur peptisieren, sondern dazu auch das einzelne Molekül intramolekular teilweise entknäuelt wird. Nun ließen sich folgende zwei weitere Erklärungsmöglichkeiten aufstellen (23).

III. Das Auflösen nach dem gewöhnlichen Verfahren des ternären Systems (Polymere-Lösungsmittel-Gemische).

IV. Die Bildung der polyelektrolytähnlichen Komplexverbindung durch Adsorption der Netzmittel-Ionen an Polymere.

Z. B. stellt für PVAZ das 10%ige wäßrige Azeton ein besseres Lösungsmittel dar als das reine Azeton, und $[\eta]$ zeigt hier ein Maximum, obwohl Wasser für PVAZ ein vollkommen schlechtes Lösungsmittel ist (2). Bei PVA stellt man ebenso fest, daß $[\eta]$ in einer wasserhaltigen Alkohollösung ein Maximum zeigt, trotzdem PVA in Alkohol unlöslich ist. Abb. 1, Kurve *a*, zeigt ein Versuchsergebnis für PVA im Wasser-Äthylalkoholgemisch. Da PVA eine flexible Struktur hat, kann man näherungsweise $[\eta]$ mit $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ in bestimmten verdünnten Polymerenkonzentrationen (c_p) ausdrücken. Diese Erscheinung möge thermodynamisch erklärt werden (3, 4), aber sie unterscheidet sich von der Netzmittelwirkung deutlich, nicht nur im maximalen $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$-Wert, sondern auch im Mischungsverhältnis. Ferner scheint, weil der Effekt bei nicht-ionischen Netzmitteln ganz anders als bei den ionischen ist, der Mechanismus tatsächlich IV) zu sein. Dieser Mechanismus IV) wird folgendermaßen bestätigt:

a) Die Abhängigkeit von $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ gegen c_p in einem bestimmten Mischungsverhältnis. Die $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_p} / c_p\right)$-Kurve der typischen Polyelektrolytlösung verläuft im allgemeinen wie Kurve *a* in Abb. 2. Im kleinen c_p-Bereiche ist $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$, wegen des hohen Dissoziationsgrades der Polymeren-Ionen, größer, d. h. in der verdünnten Lösung streckt sich das Polymerenmolekül. Und mit der Zunahme von c_p verringert sich $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ durch die Verminderung des Dissoziationsgrades, woraus sich auf eine Knäuelung des Polymerenmoleküls schließen läßt.

Man könnte die gleiche Kurve bei den Polymeren - Netzmittel - Komplexverbindungen erwarten, aber im verdünnten Konzentrationsbereich werden die adsorbierten Detergent-Ionen von dem Polymeren desorbiert, so daß die Kurve wie *b* statt *a* (Abb. 2) verlaufen würde.

Die Ergebnisse übertragen sich nach Abb. 3. Kurve *a* und *b* sind die $\left(\frac{\eta^w_{sp}}{c_p} / c_p\right)$-Beziehungen in dem Molverhältnis

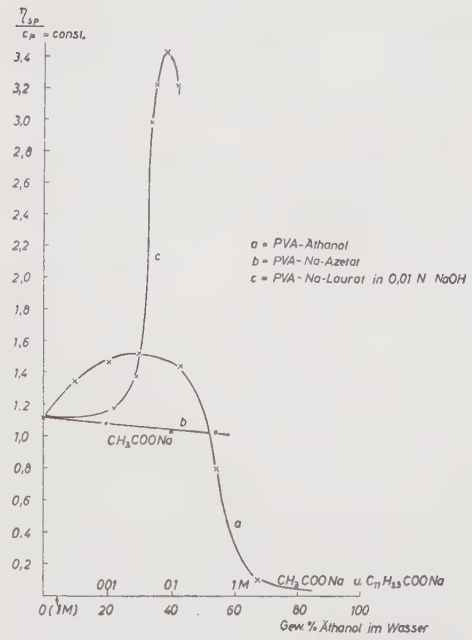


Abb. 1. η_{sp}/c für PVA-Wasser- (Salz bzw. Netzmittel)-Gemische mit steigenden Athylalkoholgehalt

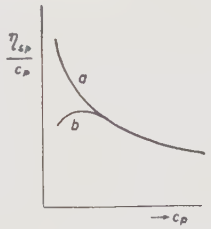


Abb. 2. Prinzipieller Gang von η_{sp}/c_p mit c_p (Erklärung s. Text)

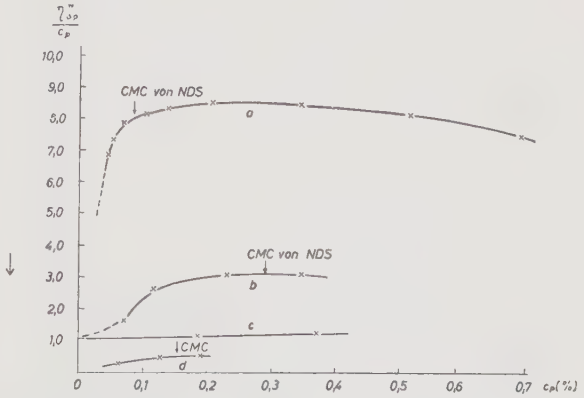


Abb. 3. Die Beziehung $\left(\frac{\eta^w_{sp}}{c_p} / c_p\right)$ bei Polymerenlösungen (a: PVA/NDS = 2,26, b: PVA/NDS = 7,55, d: PVAZ/NDS = 2,06, c: PVA ohne NDS). DP von PVA und PVAZ sind 2100 und 560

(Grundmol PVA/Mol NDS) 2,26 und 7,55, wobei η_{sp}^{w} die spezifische Viskosität der PVA-NDS-Lösung gegen reines Wasser und $c_{p'}$ die Konzentration (%) des PVA bedeutet, und Kurve *c* stellt die $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_p} / c_p\right)$-Beziehung ohne Netzmittelzusatz dar. Der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von PVA ist 2100. Die Kurve *d* ist die Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}^{w}}{c_p} / c_p\right)$ für PVAZ-NDS-Lösung beim Molverhältnis 2,06. Der DP von PVAZ ist 560. Der Verlauf der Kurve *a* stimmt, wie erwartet, mit der Kurve *b* der Abb. 2 überein.

Bei nicht-ionischen Polymeren sowie bei Netzmittellösungen verläuft die Konzentrationsabhängigkeit von $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ im allgemeinen positiv wie die Kurve *c* in Abb. 3. Die negative Konzentrationsabhängigkeit hoher Komplexkonzentration in Kurve *a* der Abb. 3 beweist, daß diese Komplexverbindung sich polyelektrolytisch verhält.

Die Tatsache, daß die Grenzkonzentration an der Stelle, an der $\frac{\eta_{sp}^{w}}{c_p}$ in Abb. 3 steil abnimmt, unterhalb der eigentlichen kritischen Mizellkonzentration (CMC)(0,008 bis 0,009 Mol/L für NDS) liegt, dürfte auf die polare Struktur der Polymeren zurückgeführt werden (siehe später). Eine ähnliche Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_p} / c_p\right)$ wurde auch im Gemisch von einigen wasserlöslichen Polymeren und Farbstoffen beobachtet (5, 6).

b) Effekt des Elektrolytzusatzes

Die Viskosität einer wäßrigen Polyelektrolytlösung nimmt durch Zusatz eines einfachen Elektrolytes ab, weil die Dissoziation des Polymeren dadurch herabgesetzt wird. Wenn der PVA-NDS-Komplex sich wie ein Polyelektrolyt verhält, wird $\frac{\eta_{sp}^{w}}{c_p}$ bei bestimmter Konzentration (c_p) durch KCl-Zusatz abnehmen.

Abb. 4 zeigt diese Ergebnisse für PVA/NDS = 2,26, c_p = 0,07 %, C_s ist Konzentration des KCl. Es ist klar, daß $\frac{\eta_{sp}^{w}}{c_p}$ durch Zusatz von einfachem Elektrolyt abnimmt. Die Lösung trübt sich bei KCl-Konzentrationen über 0,002 Mol/L. Da die polymerenfreie Netzmittellösung sich auch bei dieser Salzkonzentration trübt, bedeutet diese Trübung sicher den Anfang des Aussalzens von Netzmitteln.

Die exakte Analyse der Ergebnisse der Abb. 4 ist nicht einfach. Der Dissoziationsgrad der adsorbierten Netzmittel-Ionen sinkt bei Salzzusatz, jedoch könnte man für den PVA-NDS-Komplex auch die Abnahme von $\frac{\eta_{sp}^{w}}{c_p}$ darauf zurückführen, daß durch Salzzusatz einige Detergent-Ionen aus dem Komplex desorbieren, wodurch ebenfalls eine Herabsetzung der elektrischen Aktivität des Komplexes hervorgerufen wird. Die Ergebnisse der Abb. 3 und 4 zeigen jedenfalls die polyelektrolytischen Eigenschaften der Komplexverbindung.

2. *Über die Bildung der polyelektrolytischen Komplexverbindung*

Die Solubilisation von Polymeren oder im allgemeinen die Komplexbildung zwischen Polymerem und Netzmittel wird als eine Art von Adsorption verstanden, bei der die polare und apolare Adsorption deutlich zu unterscheiden ist.

Durch die Untersuchungen (7) der Solubilisation von niedermolekularen Substanzen wurde bestätigt, daß die polaren Substanzen leichter solubilisierbar sind als die apolaren, und daß der Solubilisationsmechanismus für die polaren und apolaren Solubilisate nicht der gleiche ist. Also muß man offensichtlich bei polaren Solubilisaten außer den apolaren Wechselwirkungen noch die polaren Kräfte wie Ion-Dipol oder die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Solubilisator und Solubilisat berücksichtigen.

Es ist auch bekannt (8), daß Verbindungen, welche $-OH$, $-NH_2$ usw. enthalten, die Seife fest adsorbieren, vielleicht durch die Wasserstoffbrückenbindung. Andererseits wird das Polystyrol mit Netzmitteln nicht solubilisiert, obwohl sein Monomeres leicht solubilisierbar ist (9).

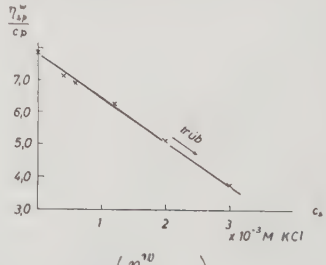


Abb. 4. Die Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}^{w}}{c_p} / c_s\right)$ für PVA-NDS-Lösung (Grundmol PVA/Mol NDS = 2,26, c_p = 0,07%) beim Zusatz von KCl. DP = 2100

Und da PVAZ und Polymethylakrylat (PMA) (10) durch NDS solubilisiert werden, könnte man schließen, daß zur Solubilisation von Polymeren oder im allgemeinen zur Polymer-Detergent-Komplexbildung die polare Adsorption der Netzmittel-Ionen auf polare Polymere notwendig ist. Dies wird auch deutlich durch die unterschiedliche Wirkung von anionischen und kationischen Netzmitteln mit gleicher Alkylkettenlänge (24).

Für diese polaren Polymeren müssen einfache Ionen sowie Netzmittel-Ionen gleichfalls durch die Ion-Dipolanziehungskraft wirken (11). Doch hat einfaches Salz wie Na-Azetat tatsächlich keine viskositätserhöhende Wirkung, wohingegen ein Netzmittelsalz, z. B. Na-Laurat, einen ausgesprochenen Viskositätseinfluß nachweisen läßt (Abb. 1, Kurve *b* und *c*). Um also den auffallenden Unterschied in der Zunahme von η_{sp}/c_p für die beiden Ioneneffekte zu erklären, muß angenommen werden, daß die obige Bedingung nicht ausreicht, und daß es sich um den langen apolaren Teil des Detergent-Ions handelt, der die selektive Adsorption dieses Ions durch die Dispersionskräfte hervorruft. Demgemäß können wir die hinreichenden Bedingungen für die polyelektrolytische Komplexbildung folgendermaßen zusammenfassen:

i) Die selektive Adsorption von Netzmittel-Ionen durch die Dispersionskräfte.

ii) Die Ion-Dipolanziehungskraft zwischen Netzmittel-Ion und Dipol im Polymeren, wobei die Ladung der adsorbierten Ionen nicht blockiert werden muß.

iii) Durch Adsorption der Netzmittel-Ionen darf die Oberfläche des Polymeren nicht öllöslich werden; denn für diese polaren Polymeren wird durch Netzmittelzusatz weder Trübung noch vollständige Abnahme des η_{sp}/c_p bis zu mäßigen Netzmittelkonzentrationen beobachtet (23, 24).

Die Bedingungen i und ii sind für die polyelektrolytischen Eigenschaften notwendig. Wenn sich der Komplex nicht polyelektrolytisch verhält, z. B. wenn das Molverhältnis PVA/NDS sehr groß ist, kann man die Wechselwirkung nicht ohne andere Methoden unmittelbar erkennen (6).

Bei der Wechselwirkung zwischen Protein und organischen Ionen (12) und zwischen Polyelektrolyt und Netzmittel-Ionen (13) spielt die elektrostatische Coulombkraft die Hauptrolle, und die Rolle der Dispersionskräfte wird durch den Versuch mit den Homologen einer Netzmittelsorte bestätigt. Über diese Wirkung hat man die Vorstellung (14), daß der Paraffinteil von Netzmittel und die apolaren Aminosäurereste von Protein wie Valin, Tyrosin oder Leucin einander anziehen. Da PVAZ sich sowohl in Benzol als auch in Methanol löst, ist die Adsorption des Netzmittels durch die polare sowie apolare Kraft möglich, wohingegen PVA nach seiner chemischen Struktur fast keine auffallende Amphiphilität besitzt. Diese Beziehung gilt auch in der Wechselwirkung zwischen Polyakrylsäure und anionischen Netzmitteln (25). Nach der früheren Mitteilung war die relative Zunahme von η_{sp}/c_p bei PVAZ vor und nach dem Zusatz von NDS bzw. Alkylbenzolsulfonat größer als die bei PVA. Dieses Verhalten könnte man dadurch erklären, daß die Adsorbierbarkeit des Netzmittels an PVAZ stärker sei als an PVA wegen seiner stärkeren Dispersionskräfte, vorausgesetzt, daß die beteiligten Dipole der beiden Polymeren miteinander gleich sind. Da aber PVAZ und PVA sich gegenüber Netzmitteln in gleicher Weise verhalten, muß man schließen, daß sowohl das hydrophobe PVAZ- und PMA-Sol als auch der hydrophile PVA und die Polyakrylsäure wesentlich mit gleichem Mechanismus wirken. Daraus ist anzunehmen, daß nur der schwach apolare Teil im Grundmolekül von Polymeren wie PVA und Polyakrylsäure für eine Komplexbildung ausreicht, und daß die Dispersionskräfte mit dem Polymerisationsgrade proportional gehen.

Zusammenfassend könnte man sagen, daß Netzmittel-Ionen durch Dispersionskräfte an Polymere selektiv adsorbieren und die Ion-Dipolkraft diese Dispersionskräfte verstärkt, wodurch sich der gebildete Komplex polyelektrolytisch verhält.

3. *Spezifizität der Komplexbildung*

Bekanntlich ist die Komplexbildung zwischen Protein und organischen Ionen sehr spezifisch abhängig von eigentümlichen Zusammenhängen der topographischen Verhältnisse wie der Struktur der lyo- und hydrophilen Radikale, von Wasserstoffbrückenbindungen, deren Verteilung und von dem elektrischen Zustand in den beiden Komponenten (14, 15). Neulich hat Scholtan (6) die Adsorptionsfähigkeit zwischen Polymeren und Farbstoffen quan-

titativ, besonders hinsichtlich der konstitutionellen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle untersucht.

Die Wirkung von Netzmitteln auf Kettenpolymere ist, nach meinen Versuchen, fast nur von der Netzmittelart abhängig. So zeigen z. B. die Vinylpolymeren mit verschiedenen Radikalen wie —OH, —$OOCCH_3$, —COOH, —$COOCH_3$ oder ein Zellulosederivat (25) mit gleichem Netzmittel stets eine ähnliche Wirkung. Daraus kann man folgern, daß bei der Netzmittelwirkung, wenigstens für Kettenpolymere, die Natur des Netzmittels eine Hauptrolle spielt. Also wird die Netzmittelwirkung auf diese synthetischen Kettenpolymeren anders als beim Protein nur im untergeordneten Sinne spezifisch sein.

Wie schon erwähnt, ist die Adsorbierbarkeit der homologen Netzmittel-Ionen im allgemeinen von der Länge des Alkylradikals, d. h. von der Oberflächenaktivität abhängig, was tatsächlich in der Wechselwirkung zwischen Protein und Netzmittel bestätigt wurde (16, 17). Wenn die Länge des Alkylradikals des Detergentions dieselbe ist, hängt ihre Adsorbierbarkeit an ein Protein von der Größe des Querschnitts des betreffenden Ionenkopfes ab. Das Verhalten ist erklärbar durch das Penetriervermögen des Netzmittel-Ions an die inneren Stellen des gefalteten Proteinmoleküls (16) oder durch den stereochemischen Zusammenhang (18) mit den Dipolen des Adsorptionsmittels, d. h. des Proteins. Bei der flexiblen Struktur der Vinyl-Kettenpolymeren scheint die stereochemische Erklärung besser zuzutreffen, aber mit dieser Annahme allein kann man den Unterschied der Netzmittelwirkung des strukturell ähnlichen NDS und des Dodezylaminchlorids (DAC) auf PVA, PVAZ oder PMZ nicht erklären (siehe Abb. 3 und 8 in (24).

Nach Klotz und Mitarbeitern (19) verbindet sich Rinderserumalbumin mit NDS, aber nicht mit DAC. Dies wird von ihnen dadurch erklärt, daß die negativ geladenen Carboxylradikale des Albumins durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung gegen DAC geschützt werden, wohingegen für NDS die positiv geladenen Aminoradikale entblößt sind, also als Stellen für Adsorption von DAC besetzt werden können. Eine solche Auffassung gilt aber nicht für PVAZ und PMA, welche keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in sich selbst haben. Sie gilt auch nicht für PVA, welches die Möglichkeit der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung hat, weil sich diese drei Polymeren gegenüber Netzmitteln ähnlich verhalten.

Bekanntlich ist im allg. das Solubilisationsvermögen der kationischen Detergentien für niedermolekulare Substanzen größer als das der anionischen, wenn sie dieselbe Moleküllänge haben (20, 21, 22). Die Moleküllänge ist umgekehrt proportional zur Solubilisation der Kettenpolymeren. Daraus kann man vorläufig nur folgern, daß die Mechanismen der beiden Solubilisationserscheinungen im Grunde voneinander verschieden sind.

Aerosol (OT) hat nur eine schwache Wirkung auf diese Kettenpolymeren (24). Es ist strukturell nicht einfach und hat außer einem ionischen Teil noch polare Radikale. Selbst in der gewöhnlichen Solubilisation sind die Beziehungen zwischen dem Solubilisationsvermögen und der polaren Struktur von Solubilisator und Solubilisat sehr kompliziert (6).

Zusammenfassung

Polyvinylalkohol, Polyvinylazetat usw. bilden mit einigen Netzmitteln polyelektrolytische Komplexverbindungen. Die Bindung wird erklärt durch die spezifische Mitwirkung der polaren und apolaren van-der-Waals-Kräfte zwischen beiden Substanzen, wobei die Natur der Detergentionen von besonderem Einfluß ist.

Herrn Prof. Dr. N. Sata schulde ich größten Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an meiner Untersuchung.

Den Herren S. Suzuki (Toa Gosei Kagaku GmbH) und T. Kariyone (Kao Yusi GmbH) bin ich für die Überlassung der Versuchsmaterialien zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde zum Teil auf Kosten der Aufgaben des Untersuchungsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Literatur

1) Schachman, H. K., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1841 (1947).

2) Yoshizaki, I., I. Sakurada, Chem. Hochpolym. (Kobunshi-Kagaku) **7**, 346 (1950).

3) Scott, R. L., J. Chem. Phys. **17**, 268 (1948).

4) Kawai, T., Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 336, 341 (1952); ibid. **26**, 6 (1953).

5) Mototani, T., T. Iwasaki, Vortrag in der 6. Jahresversammlung der Chem. Soc. of Japan in Kioto (April 1953).
6) Scholtan, W., Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).
7) Klevens, H. B., Chem. Rev. **47**, 1 (1950).
8) Alexander, A. E., P. Johnson, Colloid Science, Vol. II, S. 568, 701 (Oxford 1949).
9) McBain, J. W., Frontier in Chem. **8**, 133 (1950).
10) Saito, S., nicht publiziert.
11) Noguchi, H., Berichte (Kenkyu-Hokoku), (Inst. für Hochpolym. Nagoya, Univ. Nagoya, Japan) **3**, 1 (1950).
12) Haurowitz, F., Chemistry and Biology of Proteins, S. 186 (New York 1950).
13) Saito, S., Symposium der Kolloidchemie (Tokyo, Japan, Okt. 1953).
14) Luck, J. M., Disc. Farad. Soc. **6**, 44 (1949).
15) Pauling, L., The specificity of serological reactions (von Landsteiner), S. 276 (Cambridge, Masachusetts 1947).
16) Pankhurst, K. G. A., Research Surface Chemistry, S. 109 (London 1949).
17) Karush, F., M. Sonenberg, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1369 (1949).
18) Schulman, J. H., W. M. Armstrong, Research Surface Chemistry, S. 273 (London 1949).
19) Klotz, I. M., E. W. Gelewitz und J. M. Urquhart, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 209 (1952).
20) Kolthoff, I. M., W. Stricks, J. Phys. colloid Chem. **52**, 915 (1948).
21) Mc Bain, J. W., R. C. Merril und J. R. Vinograd, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 670 (1941).
22) Klevens, H. B., Kolloid-Z. **128**, 61 (1952).
23) Sata, N. und S. Saito, Kolloid-Z. **128**, 154 (1952), korr. ibid. **129**, 147 (1952).
24) Saito, S., ibid. **133**, 12 (1953).
25) Saito, S., Kolloid-Z. **137**, 93 (1954).

Aus den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.G., Forschung V, Oberbruch

Die Hagenbach-Couette-Korrektur für die spezifische Viskosität

Von Josef Schurz

(Eingegangen am 9. April 1954)

Bekanntlich hat man beim Arbeiten mit Kapillarviskosimetern an der gemessenen Auslaufzeit Korrekturen für die Energie anzubringen, die für die Anlaufvorgänge, d. h. für die Ausbildung laminarer Strömung an den Kapillarenden verbraucht wird (Couette-Korrektur), sowie für diejenige, die in kinetische Energie verwandelt und nach der Kapillare unter Wirbelbildung dissipiert wird (Hagenbach-Korrektur). Beide Beträge täuschen eine zu hohe Viskosität vor. Die wichtigere von beiden ist die Hagenbach-Korrektur, (engl. „kinetic energy correction"), ihre Durchrechnung (1) ergibt ein Subtraktionsglied in der Poiseuilleschen Gleichung:

$$\eta = \frac{\pi R^4 p}{8 Q L} - \frac{m \varrho Q}{8 \pi L}$$

η: Viskosität,
ϱ: Dichte,
R: Radius der Kapillare,
L: Länge der Kapillare,
p: treibender Druck in dyn/cm² ($= 981 \cdot \varrho \cdot H_m$),
H_m: treibende Höhe,
Q: Strömungsvolumen in ml/sec,
m: Konstante $\approx 1{,}12$.

Für die Konstante m scheint der verläßlichste Wert 1,12 zu sein, doch ist noch in keiner Weise untersucht, wie in diesen Wert etwa die Fließanomalien kolloider Lösungen eingehen. Man kann auch durch geeignete Dimensionierung des Viskosimeters die Korrektur vernachlässigbar klein machen (2), doch braucht man dazu sehr dünne und lange Kapillaren bei kleinem Ausflußvolumen. Es hat sich daher als günstiger erwiesen, die Viskosimeter so zu dimensionieren, daß man bequem arbeiten kann, und die Hagenbach-Couette-Korrektur empirisch zu bestimmen, indem man das Instrument mit zwei normalen (d. h. newtonschen) Flüssigkeiten bekannter Viskosität eicht. Man verwendet dazu die Formeln:

$$\eta = At - \frac{B'}{t} \text{ bzw. } \eta = A\left(t - \frac{B}{t}\right) \qquad [1]$$

wenn man $B' = A \cdot B$ setzt. Verwendet man für die Eichung zwei Flüssigkeiten mit den kinematischen Viskositäten ν_1 und ν_2 ($\nu = \eta/\varrho$) und den Auslaufzeiten t_1 und t_2, so errechnen sich die Konstanten zu:

$$A = \frac{\nu_2 t_2 - \nu_1 t_1}{t^2_2 - t^2_1}; B' = t_1 t_2 \frac{\nu_1 t_2 - \nu_2 t_1}{t^2_2 - t^2_1}; B = t_1 t_2 \frac{\nu_1 t_2 - \nu_2 t_1}{\nu_2 t_2 - \nu_1 t_1} \qquad [2]$$

Im normalen Viskosimeter sind diese Konstanten von folgender Größenordnung: $A \approx 10^{-3} - 10^{-1}$, $B' \approx 10^{-1} - 10$, $B \approx 1 - 300$.

Bei der Berechnung der relativen Viskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_o$ (η = Viskosität der Lösung, η_o = Viskosität des Lösungsmittels) fällt die Konstante A heraus, während B berücksichtigt werden muß. G. V. Schulz hat die Hagenbach-Korrektur für die spezifische Viskosität berechnet und dafür die Formel angegeben (2):

$$\eta_{spez,\,korr} = \eta_{spez,\,gem}\left(1 + \frac{2\,B}{t_o^2}\right) \qquad [3]$$

wobei $\eta_{spez,korr}$ und $\eta_{spez,gem}$ die korrigierten bzw. gemessenen Werte der spezifischen Viskosität sind $\left(\eta_{spez} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}\right)$ und B wie oben angegeben nach Formel [2] bestimmt werden kann. Die Tatsache, daß für die spezifische Viskosität ebenso wie für die relative Viskosität das Hagenbach-Glied eine additive Korrektur ergibt, also die Viskosität vergrößert, während es die absolute Viskosität doch verkleinerte, sieht man leicht ein, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Korrektur ja mit sinkender Ausflußzeit größer wird. Im Ausdruck η/η_o wird daher η weniger verkleinert werden als η_o, wodurch η/η_o als Ganzes vergrößert wird.

In der ursprünglichen Berechnung der Formel [3] sieht man nicht ganz einfach, an welcher Stelle und welche Näherungsannahmen eingeführt wurden. Wir wollen daher im folgenden die Hagenbach-Couette-Korrektur für die spezifische Viskosität exakt berechnen, indem wir von der zweiten Formel [1] ausgehen und dann prüfen, mittels welcher Annahmen sie sich in die Formel von Schulz überführen läßt. Von vornherein wollen wir aber die Dichte von Lösung und Lösungsmittel gleichsetzen, wie es in der Viskosimetrie verdünnter Lösungen üblich ist. Ist diese Näherung nicht zulässig, so braucht man nur in unserer Rechnung η durch die kinematische Viskosität ν zu ersetzen, um zu den exakten Formeln zu gelangen.

Wir gehen aus von der zweiten Formel [1] in der Form:

$$\eta = A\left(\frac{t^2 - B}{t}\right) \qquad [4]$$

und können mit ihrer Hilfe sofort $\eta_{spez,\,korr}$ anschreiben:

$$\eta_{spez,\,korr} = \frac{\dfrac{t^2 - B}{t}}{\dfrac{t_o^2 - B}{t_o}}$$

Nach einiger Umformung dieses Ausdrucks und Multiplikation mit $t_o/t_o = 1$ können wir ihn in die Form bringen:

$$\eta_{spez,\,korr} = \frac{t - t_o}{t_o} \cdot \frac{tt_o^2 + B\,t_o}{tt_o^2 - Bt} \qquad [5]$$

$\frac{t - t_o}{t_o}$ ist aber der gemessene (unkorrigierte) Wert der spezifischen Viskosität $\eta_{spez,gem}$. Wir finden also die exakte Formel für die Hagenbach-Couette-Korrektur der spezifischen Viskosität zu:

$$\eta_{spez,\,korr} = \eta_{spez,\,gem}\left(\frac{tt_o^2 + Bt_o}{tt_o^2 - Bt}\right) \qquad [6]$$

Es bleibt uns nun noch, zu untersuchen, welche Näherungen wir einführen müssen, damit unsere Formel [6] in die Schulzsche Formel [3] übergeht. Dazu zerlegen wir das Korrekturglied in [6]:

$$\frac{tt_o^2 + Bt_o}{tt_o^2 - Bt} = 1 + \frac{B\,(t + t_o)}{tt_o^2 - Bt}$$

Wenn wir jetzt annehmen, daß die relative Viskosität so gering ist, daß wir $t = t_o$ setzen können, und daß fernerhin die Konstante B so klein ist, daß wir sie neben $t^2{}_o$ vernachlässigen können, so erhalten wir sogleich:

$$1 + \frac{B\,(t_o + t)}{t_o^2 t - Bt} = 1 + \frac{2\,B}{t_o^2}$$

d. h., unter obigen Annahmen geht unsere Formel [6] über in die von Schulz gegebene Formel [3].

Um zu untersuchen, welche Fehler man begeht, wenn man die einfache Näherungsformel an Stelle der exakten anwendet, haben wir den Korrekturfaktor $K = \eta_{spez,korr}/\eta_{spez,gem}$ einmal nach der exakten Formel [6] ($= K_{ex}$) und ein zweites Mal nach der Näherungsformel [3] ($= K_n$) berechnet, unter Zugrundelegung verschiedener Werte von B und η_{rel}. Die Werte sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Wie man sieht, ist es wichtig, die Bedingung $t^2{}_o \gg B$ zu erfüllen, dann wird man mit der Näherungsformel auch bei η_{rel}-Werten bis etwa 2 noch brauchbare Resultate erhalten, auch bei größerem B. Insbesondere aber zeigt sich, daß bei B-Werten der Größe 20 bis 50 sec² (wie sie in Kapillarviskosimetern leicht realisierbar sind) die Schulzsche Formel bis zu relativen Viskositäten von etwa 2 vollkommen ausreicht, wenn die Ausflußzeiten die übliche Größe haben (also $t_o = 50 - 100$ sec). Bei größerem B,

Viskosimeter	K_{ex} $\eta_{rel} = 1$	$\eta_{rel} = 1{,}5$	$\eta_{rel} = 2$	$\eta_{rel} = 5$	K_n
$B = 10$					
$t_o = 60$	1,0051	1,0050	1,0045	1,003	1,0056
$B = 20$					
$t_o = 40$	1,025	1,022	1,019	1,014	1,025
$B = 100$					
$t_o = 20$	1,667	1,55	1,50	1,40	1,50
$B = 200$					
$t_o = 100$	1,04	1,035	1,03	1,025	1,04

insbesondere, wenn damit kürzere Ausflußzeiten verbunden sind, empfiehlt sich die Anwendung der Formel [6], wenn man es nicht vorzieht, die Korrektur schon an den absoluten Viskositäten nach Formel [1] anzubringen. Grundsätzlich ist es durchaus möglich, die Hagenbach-Couette-Korrektur auch bei einem B bis zu 300 sec² exakt zu erfassen (3).

Zusammenfassung

Die Hagenbach-Couette-Korrektur für die spezifische Viskosität wird exakt berechnet.

Literatur

1) Hagenbach, E., Ann. Phys. **109**, 385 (1860).
2) Schulz, G. V., Z. Elektrochem. **43**, 478 (1937).
3) Philippoff, W., Viskosität der Kolloide, (Dresden 1942).

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

VI. Bestimmung der Dichte der Kohle mit flüssigem Stickstoff als Pyknometerflüssigkeit, und Korrektur der früher erhaltenen Adsorptionswerte

Von A. von Antropoff, Bonn

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1954)

Schon in unseren Abhandlungen III (1), S. 4 und IV, S. 18 wurden die Fehler diskutiert, die bei der Berechnung der adsorbierten Mengen entstehen müßten, falls bezüglich der Dichte der Kohle ungenaue Werte vorliegen, und es wurde darauf hingewiesen, daß man die Dichtebestimmung pyknometrisch mit demselben verflüssigten Gas ausführen müßte, dessen Adsorption bestimmt werden soll. Erst jetzt konnte die Bestimmung mit flüssigem Stickstoff durchgeführt werden*).

Etwa 5 g der von uns für alle Versuche benutzten AKTII-Kohle der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, wurden in einem Quarzgefäß im Vakuum bei 600° erhitzt, bis keine merkliche Gasabgabe mehr stattfand, was etwa 14 Stunden dauerte. Dabei schlugen sich an den kalten Stellen des Quarzgefäßes etwas Zink und Zinkoxyd nieder. Nach Abkühlung wurde die Kohle unter möglichst geringer Berührung mit feuchter Luft in ein Wägeglas gebracht und abgewogen. Dann wurde die Kohle in das Pyknometer geschüttet und in diesem im Vakuum nochmals bei 360° C entgast. Diese Vorbehandlug war fast die gleiche, wie in unseren früheren Versuchen.

Als Pyknometer diente ein etwa 14 ccm fassendes Glasgefäß mit langem graduierten Hals, das die Kohle aufnahm. Dieses Gefäß war in ein weiteres Mantelgefäß eingeschmolzen, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt wurde. Dieser wurde durch Abpumpen auf einem Druck von etwa 140 Torr und — 196° C gehalten und dabei der Stickstoff im Pyknometer, das die Kohle enthielt, bis zu einer der Marken kondensiert. Nach Ablesung der Höhe des Meniskus wurde der Stickstoff in einen evakuierten Kolben von etwa 10 Liter verdampft. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes konnte aus dem Volum des Kolbens mit dem Pyknometer und den Verbindungsröhren und dem Druck des Gases dessen Menge berechnet werden. Dann wurde derselbe Versuch ohne Kohlefüllung wiederholt.

Die Berechnung der Dichte der Kohle erfolgte nach der Formel

$$\sigma = \frac{m}{V_P\left(1 - \frac{P_{(N_2+K)}}{P_{(N_2)}}\right)},$$

in der

σ — das spez. Gewicht der Kohle,
m — deren Gewicht,
V_P — das Volum des Pyknometers,
$P_{(N_2+K)}$ — den Druck des verdampften Stickstoffs bei Kohlefüllung und
$P_{(N_2)}$ — den Druck, ohne Kohlefüllung,
bedeuten.

Unbedeutende Korrekturen wurden ausgeführt, um die Volumverkleinerung des Pyknometers durch die Abkühlung, den Rest des Gases, der nach der Verdampfung adsorbiert blieb und Temperaturunterschiede des Stickstoffs nach der Desorption und der Verdampfung ohne Kohle zu berücksichtigen.

Gefunden wurde mit flüssigem Stickstoff die Dichte der Kohle $\sigma = 1{,}98$ g/ccm, bzw. das spez. Volum $v_k = 0{,}505$ (2).

Die erwähnte Neubestimmung mit Benzol ergab $\sigma = 1{,}94$ und eine Neubestimmung mit der Helium-

*) Herrn Prof. Dr. M. von Stackelberg und Herrn cand. chem. Jahns sage ich für die Neubestimmungen der Dichte der Kohle mit flüssigem Stickstoff und mit Benzol, meinen verbindlichsten Dank.

methode $\sigma = 2{,}11$ (2). Für den von uns früher erhaltenen Wert $\sigma = 1{,}63$ (3) haben wir keine Erklärung, da von der damals benutzten Kohle kein Rest vorhanden ist.

Wir müssen deshalb unsere Adsorptionswerte auf $\sigma = 1{,}98$ bzw. $v_K = 0{,}505$ umrechnen. Das geschieht nach der Gleichung IV, S. 13

$$A = A' - (v_M - v_K)\, d = A' - 0{,}113\, d,$$

in der A die wirklich adsorbierte Menge, A' die von uns früher berechnete Menge und $v_M = 0{,}618$ das Volum des von uns benutzten Metallkörpers bedeuten. Die Korrektur mit dem Koeffizienten 0,113 gilt für alle Temperaturen und Gase. Sie verschwindet nicht bei kleinen Drucken, da bei diesen A annähernd proportional d ist. Sie beträgt von $p = 0$ bis zu einer Atmosphäre etwa 1 % und steigt z. B. bei der Argon-0°-Isotherme bis etwa 50 %. Zur Ausführung dieser Korrektur müssen wir die zu jeder Temperatur und jedem Druck gehörenden Dichten der Gase kennen. Außerdem erweist es sich als vorteilhaft, die Adsorption nicht als Funktion des Druckes, sondern der Dichte darzustellen. Erstens führt, wie wir im Teil VII sehen werden, die Ableitung einer Gleichung für die Adsorptionsisotherme direkt zu einer Funktion der Gasdichte. Zweitens erstrecken sich die Adsorptionsisothermen als Funktion des Druckes bis in die Unendlichkeit, während sie als Funktion der Dichte bis zu unendlich hohen Drucken im Endlichen bleiben. In den folgenden Tabellen und folgenden Diagrammen sind deshalb die adsorbierten Mengen als Funktion der Dichte der Gase dargestellt.

Da Dichteangaben für die verwendeten Gase, Temperaturen und Drucke in der Literatur zum großen Teil fehlten, mußten wir diese aus den eigenen „Blind-Versuchen" gewinnen. Zur Bestimmung der Menge des adsorbierten Gases mußte sowieso die Zahl der Normalkubikzentimeter Gas W_E^i bestimmt werden, die das Adsorptionsgefäß, mit dem Metallstück bei den betreffenden Drucken und Temperaturen enthielt. Daraus ergab sich die Dichte d in Millimol durch ccm zu

$$d = \frac{W_E^i}{N_v \cdot 17{,}71},$$

wenn N das Milli-Molvolum des Gases und 17,71 das Volum des Adsorptionsgefäßes ohne den Metallkörper ist.

Diese Gleichung gilt aber streng nur, wenn das gesamte Gas die gleiche Temperatur hat, wie es z. B. bei den Bestimmungen bei + 20° C der Fall war, weil sowohl die Temperatur des Bades als auch des Raumes auf diese Temperatur eingestellt wurden. Bei den tieferen Temperaturen hatte aber der aus dem Thermostaten herausragende Teil des Apparates eine andere Temperatur als das Adsorptionsgefäß. Dabei ergab sich d nach der Gleichung

$$d = \frac{W_E - \frac{P \cdot 2{,}5}{pv}}{N_v \cdot (17{,}71 - 2{,}5)}.$$

(2,5 ccm war das Volum des aus dem Bade herausragenden Teiles des das Gas enthaltenden Apparates, P der Druck des Gases in Atmosphären.) Das Produkt pv bezieht sich auf die Temperatur des Gases außerhalb des Bades, die auf 20° C gehalten wurde. Den von pv Wert für Stickstoff konnten wir den Tabellen von Landolt-Börnstein entnehmen. Die pv-Werte für Argon lagen jedoch nur für 0° und 50° vor. Aus diesen erhielten wir den Wert für 20° durch Interpolation. Im Zähler obiger Gleichung steht die Gasmenge, die sich auf der Temperatur des Thermostaten befand, während dessen Volum gleich 17,71 − 2,50 ist.

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Kolonne die Nummer des Versuches, in der zweiten die Drucke, unter denen das

Tabelle 1

Argon 0° C

Nr.	P Torr	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	0,047	$0{,}0_3278$	$0{,}0_4256$
3	2,52	$0{,}0_3137$	$0{,}0_2137$
5	16,80	$0{,}0_3987$	$0{,}0_2893$
7	36,59	0,0215	0,0194
9	161,67	0,0950	0,0845
11	310,2	0,0182	0,1595
13	383,0	0,0225	0,194
15	676,1	0,0397	0,342
	Atm.		
16	4,35	0,199	1,25
17	13,3	0,619	2,46
18	27,5	1,22	3,49
19	46,5	2,13	4,32
20	75,2	3,51	4,81
21	104,3	4,95	4,91
22	133,2	6,40	4,77
		5,49	
23	162,2	7,82	4,55
		5,43	
24	191,3	9,21	4,270
25	229,3	11,0	3,82
26	268,4	12,6	3,36
27	307,1	14,0	2,90
28	345,8	15,3	2,47
29	384,4	16,4	2,13

Tabelle 2
Stickstoff 0° C

Nr.	P Torr	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	0,372	$0{,}0_4192$	$0{,}0_3185$
2	1,84	$0{,}0_3108$	$0{,}0_2122$
3	4,02	$0{,}0_3236$	$0{,}0_2226$
5	18,31	$0{,}0_2108$	$0{,}0_2970$
7	29,67	$0{,}0_2174$	0,0139
9	151,4	0,02890	0,0654
12	358,6	0,0211	0,1528
14	672,0	0,0395	0,2846
	Atm.		
15	0,81	0,036	0,258
16	1,96	0,087	0,586
17	2,87	0,127	0,783
18	4,35	0,196	1,179
19	8,9	0,399	1,800
20	17,9	0,810	2,55
21	27,5	1,23	2,90
22	46,5	2,09	3,45
23	65,8	2,95	3,72
24	85,2	3,81	3,00
25	104,3	4,66	3,79
26	123,6	5,47	3,71
27	142,9	6,28	3,62
28	162,2	7,06	3,47
29	181,6	7,82	3,29
30	210,6	8,97	2,95
31	239,4	9,92	2,83
32	268,4	10,8	2,59
33	307,1	11,9	2,35
34	345,8	12,9	2,09
35	384,4	13,8	1,98

Tabelle 3
Argon bei + 20° C

Nr.	P Atm.	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	4,35	0,185	0,918
2	8,9	0,372	1,505
3	27,5	1,16	2,84
4	46,5	1,98	3,55
5	75,5	3,26	4,10
6	104,3	4,53	4,33
7	133,2	5,83	4,32
8	162,2	7,11	4,20
9	191,3	8,34	4,05
10	229,7	10,0	3,66
11	268,4	11,5	3,25
12	307,1	12,8	2,87
13	350,6	14,2	2,46

Tabelle 4
Argon bei — 25° C

Nr.	P Atm.	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	4,35	0,214	1,82
2	13,3	0,680	3,32
3	27,5	1,37	4,52
4	46,5	2,38	5,34
5	65,8	3,43	5,68
6	94,8	5,11	5,76
7	123,6	6,81	5,79
8	152,5	8,48	5,26
9	191,3	10,6	4,70
10	229,7	12,6	4,12
11	268,4	14,3	3,60
12	307,1	15,8	3,16

Tabelle 5
Argon bei — 76° C

Nr.	P Atm.	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	4,35	0,264	4,172
2	17,9	1,17	6,81
3	37,1	2,47	7,99
4	55,6	4,00	8,29
5	76,0	5,85	8,14
6	94,8	7,79	7,76
7	114,0	9,99	7,00
8	133,2	12,0	6,26
9	161,7	14,6	5,04
10	191,3	16,6	4,05
11	229,7	18,6	3,38
12	267,9	20,1	3,82
13	304,7	21,2	2,401
14	330,3	21,9	2,27

Tabelle 6
Stickstoff bei + 20° C

Nr.	P Torr	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	4,35	0,180	0,925
2	8,90	0,369	1,413
3	23,5	0,980	2,37
4	46,5	1,94	3,01
5	75,5	3,14	2,35
6	114,0	4,70	3,42
7	152,5	6,17	3,29
8	190,8	7,56	2,97
9	239,4	9,16	2,79
10	287,7	10,6	2,49
11	335,2	11,8	2,20
12	384,4	12,9	1,96

Tabelle 7
Stickstoff bei — 25° C

Nr.	P Torr	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	1,37	0,067	0,744
2	2,91	0,143	1,247
3	4,35	0,215	1,72
4	8,90	0,439	2,50
5	37,1	1,82	4,14
6	66,3	3,30	4,58
7	94,8	4,75	4,54
8	133,2	6,63	4,12
9	171,9	8,38	3,68
10	210,6	10,00	3,25
11	258,7	11,65	2,83
12	306,1	13,1	2,26
13	355,5	14,4	1,85

Tabelle 8
Stickstoff bei — 76° C

Nr.	P Torr	d mMol/ccm	A_d mMol/g
1	4,35	0,268	3,72
2	8,9	0,548	4,651
3	37,1	2,41	6,19
4	65,8	4,47	6,35
5	93,8	6,60	5,79
6	132,2	9,39	4,82
7	170,9	11,7	3,63
8	220,2	14,0	2,63
9	268,4	15,7	2,09
10	315,8	16,9	1,65
11	368,1	18,1	1,46

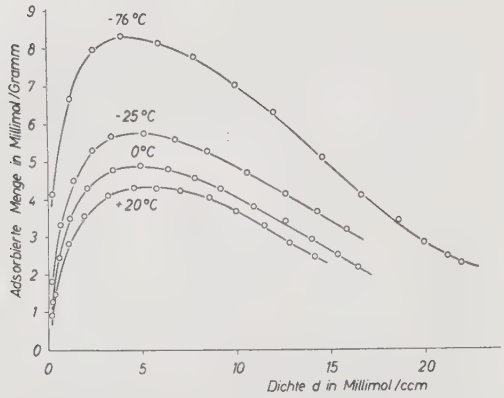


Abb. 1. Adsorptionsisothermen des Argons

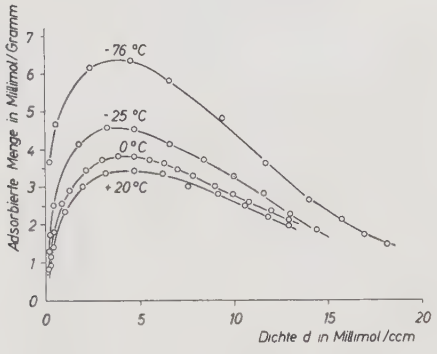


Abb. 2. Adsorptionsisothermen des Stickstoffes

Gas stand, in der dritten Kolonne die berechneten Dichten und in der vierten Kolonne die adsorbierten Gasmengen in Millimol durch Gramm Kohle.

In den Abb. 1 und 2 sind die adsorbierten Mengen als Funktion der Dichte graphisch dargestellt.

In den Tabellen 1 und 2 bringen wir die Daten für Argon und Stickstoff von Bruchteilen eines Torrs an, während uns die Daten für die kleinen Drucke bei den anderen Temperaturen fehlen, bzw. die Temperaturen nicht übereinstimmen.

Zusammenfassung

Die Dichte der Kohle wurde pyknometrisch mit flüssigem Stickstoff neu bestimmt und gleich 1,98 gefunden. Die früher erhaltenen Werte der Adsorption von Argon und Stickstoff wurden auf die neue Dichte umgerechnet und die Adsorption als Funktion der Dichte dargestellt.

Literatur

1) A. von Antropoff, Kolloid-Z. **7**, 129 (1952).
2) A. von Antropoff, und H. Bauer, Bonn, unveröffentlicht
3) F. Steinberg, Dissert. (Bonn 1935).
F. Kalthoff, Dissert. (Bonn 1935).
L. Schaeben, Dissert. (Bonn 1939).
4) St. Brunauer, The Demity of the Adsorbent in „The Adsorption of Gases and Vapours" S. 380 (1945).

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

VII. Versuch einer theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse

Von A. von Antropoff, Bonn

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1954)

In Abhandlung I (1)*) wurde die Langmuirsche Gleichung einer mathematischen Analyse unterzogen. In II (2) eine Gleichung entwickelt, die im Idealfall für die adsorbierten Mengen bis zu unendlich hohen Drukken gelten sollte. Teil III (3) brachte die Versuchsergebnisse an den Edelgasen bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre, und IV (4) an Argon und Stickstoff bis zum Druck von fast 400 Atmosphären. V (5) enthielt die Ergebnisse der Bestimmung der Adsorptionswärmen von Argon bei 0° C. VI (6) berichtete über eine neue Dichtebestimmung der Kohle mit flüssigem Stickstoff als Pyknometerflüssigkeit, und enthält die Umrechnung der früher bestimmten Werte der Adsorption auf die neubestimmte Dichte der Kohle. In der vorliegenden Abhandlung VII machen wir einen Versuch die theoretischen Ergebnisse der Abhandlungen I und II auf die Versuchsergebnisse anzuwenden, wobei wir uns zunächst auf die Stickstoff- und Argonisothermen von 0° C beschränken.

*) Die römischen Ziffern verweisen auf die Teile der vorliegenden Arbeit, die arabischen Ziffern auf das Schriftenverzeichnis am Schluß.

1. Die „ideale" absolute und „differentielle" Adsorptionsisothermen

Als ideale Adsorption bezeichnen wir eine Adsorption, die an einer homogenen Oberfläche des Adsorbens und von Gasen ohne chemische Reaktion mit dem Adsorbens und ohne permanente Dipole bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur erfolgen müßte. Dabei nannten wir die gesamte Gasmenge, die der Adsorptionsraum aufnimmt die „absolute" Adsorption, während wir das Mehr an Gas, das der Adsorptionsraum gegenüber derjenigen Menge aufnimmt, die auch ohne adsorptive Verdichtung in dem Raum enthalten wäre, als die „differentielle" Adsorption bezeichneten. In der Literatur wird gewöhnlich unter der „Adsorption" schlechtweg die differen-

tielle Adsorption verstanden, wobei sich jedoch die Langmuirsche Gleichung auf die absolute Adsorption bezieht. Während bei kleinen Drucken (etwa unterhalb einer Atmosphäre praktisch zwischen absolut und differentiell adsorbierter Menge ein nur geringer Unterschied besteht nähert sich bei hohen Drucken die absolute adsorbierte Menge einem Sättigungswert, während die differentiell adsorbierte Menge auf 0 sinkt. Die Abhandlungen I und II enthalten eine analytische Untersuchung beider Isothermen, auf die wir weiterhin öfters Bezug nehmen müssen. Abb. 1 zeigt schematisch den Verlauf beider Größen der Adsorption als Funktion der Dichte des Gases zu dieser geteilt durch die Dichte im verflüssigten Zustande.

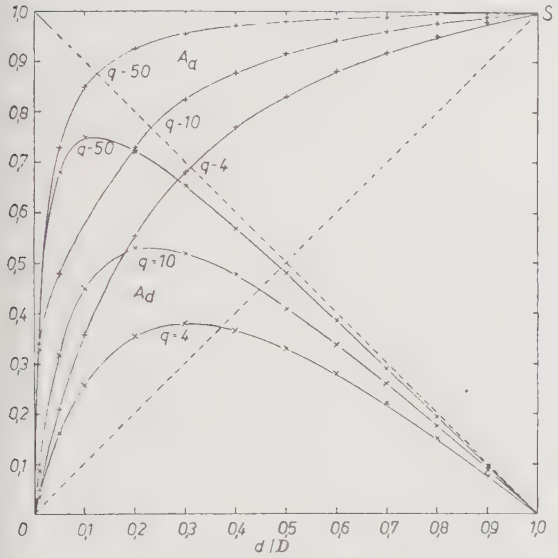


Abb. 1. Schema der differentiell und absolut adsorbierten Mengen A_d und A_a

2. *Ableitung der Isothermengleichungen*

Unter Zugrundelegung der Untersuchungen hauptsächlich von A. Eucken (9), L. Langmuir (10) und E. Hückel (11) haben wir früher (II, S. 39—46) die Gleichungen der differentiellen und der absoluten Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken entwickelt. Wertvolle Dienste haben mir auch die Monographien von H. Dohse und H. Mark (9) und von St. Brunauer (10) geleistet.

Wir wiederholen hier die Ableitung in verkürzter Form, wobei wir als unabhängige Variable die Dichte statt des Druckes benutzen.

Nach A. Eucken ist das Konzentrationsverhältnis des Gases im Adsorptionsraum und im Gasraum

$$q = e^{W/RT},$$

wobei W die irreversible integrale Adsorptionswärme bei konstantem Volum (E. Hückel, Adsorption usw. S.24) bedeutet. Bei kleinen Drucken, bzw. Dichten des Gases, bei denen das Eigenvolumen der Gasmolekeln gegenüber dem Gesamtvolumen des Gases verschwindet, gilt daher die Gleichung

$$A_a/V = q\,d, \qquad [1]$$

in der A_a die Gesamtmenge des Gases im Adsorptionsraum, V dessen Volum und d die Dichte des Gases im Gasraum bedeuten. Bei höheren Drucken können wir das Eigenvolumen der Gasmolekeln weder im Adsorptionsraum noch im Gasraum vernachlässigen, da die Boltzmannsche Gleichung auf den freien Raum jeder Phase bezogen werden muß. Drücken wir die adsorbierte Menge A_a in Molen aus, und ist b das Eigenvolum der Molekeln eines Moles des adsorbierten Gases und b' das molare Eigenvolum des freien Gases, so erhalten wir die für hohe Dichten geltende Gleichung

$$\frac{A_a}{V - b\,A_a} = q\,\frac{d}{1 - b'\,d}, \qquad [2]$$

oder nach A_a aufgelöst

$$A_a = \frac{q\,V\,d}{1 + (qb' - b)\,d}. \qquad [3]$$

Das ist die für beliebige Dichten oder Drucke erweiterte Langmuirsche Gleichung, in der q für jede Temperatur eine Konstante sein sollte. Sie betrifft die gesamte Gasmenge im Adsorptionsraum.

Die Gleichung für die differentiell adsorbierte Gasmenge erhalten wir, indem wir von der absolut adsorbierten Menge die Gasmenge $V\,d$ abziehen, die sich im Adsorptionsraum auch ohne Adsorption befinden müßte. Mithin ist die differentiell adsorbierte Gasmenge

$$A_d = \frac{q\,V\,d}{1 + (qb' - b)\,d} - V\,d \qquad [4]$$

Nach van der Waals ist bei kleinen Dichten eines Gases die Raumversperrung durch die Gasmolekeln gleich ihrem 4fachen Eigenvolum. Wir nehmen an, daß das Gleiche auch für die Raumversperrung bei kleiner Dichte im Adsorptionsraum gilt. (Wenn M. Volmer für monomolekulare Schichten $b = 2$ setzt, so beruht das darauf, daß es sich bei ihm um den zweidimensionalen Druck in einer Ebene handelt, während wir es mit dem dreidimensionalen Druck zu tun haben.) Mit wachsenden Drucken müssen aber b und b' abnehmen und einem Grenzwert zustreben, der gleich dem einfachen Molvolum des Gases bei dichtester Kugelpackung ist.

Da die Berücksichtigung der Abnahme von b und b' mit wachsender Dichte zu Gleichungen führt, mit denen zu arbeiten recht umständlich ist, versuchen wir zuerst mit konstantem b und b' zu rechnen, indem wir für alle Dichten $b = b' = B$, gleich dem einfachen Eigenvolum der Molekeln eines Moles setzen.

Unsere Gleichungen [3] und [4] gehen dann in Übereinstimmung mit (II, S. 4 und 6) über in

$$A_a = \frac{q\,V\,d}{1 + B\,(q-1)\,d} \qquad [5]$$

und

$$A_d = \frac{q\,V\,d}{1 + B\,(q-1)\,d} - V\,d. \qquad [6]$$

Wir können Gleichung [6] auch schreiben

$$A_d = \frac{V\,(q-1)\,(1-Bd)\,d}{1+B\,(q-1)\,d} \qquad [6']$$

Da B das Eigenvolum der Molekeln von 1 Mol Gas ist, können wir für B auch $1/D$ setzen, wo D die Dichte des zu dichtester Kugelpackung komprimierten Gases oder annähernd gleich der Dichte des verflüssigten Gases ist. Setzen wir $d/D = \Delta$, so gibt Gleichung [6']

$$A_d = \frac{V\,(q-1)\,(1-\Delta)\,d}{1+(q-1)\,\Delta}. \qquad [6'']$$

Wir können q als absoluten und $q-1$ als differentiellen Adsoptionskoeffizienten bezeichnen. Daß Gleichung [6] bis [6''] qualitativ den gefundenen Adsorptionsisothermen entsprechen, haben wir schon früher in den Tabellen und Diagrammen von Abhandlung VI, (II S. 43) und (8) S. 42 gesehen. Die quantitative Prüfung soll vorläufig an den 0°-Stickstoff und Argonisothermen erfolgen. Zuerst müssen wir die Konstanten der Gleichungen [6] bestimmen.

Die Stickstoffisothermen

3. *Die Konstanten B und D des Stickstoffs*

Wie schon auf S. 109 ausgeführt wurde, verzichten wir zunächst darauf die Veränderlichkeit der Raumbeanspruchung der Molekeln mit dem Druck zu berücksichtigen und setzen B gleich dem reziproken Wert der Dichte D des Gases im festen Zustand. Für Stickstoff finden wir im Schrifttum

$$D = 34{,}1 \text{ Millimol/ccm}$$

und daraus

$$B = 0{,}0293 \text{ ccm/Millimol.}$$

4. *Die Produkte Vq und V·(q − 1).*

Mit abnehmenden kleinen Drucken, d. h. etwa unterhalb einer Atmosphäre führen Gleichung [6], [6'] oder [6''] für die differentielle Adsorption zu dem streng geltenden Grenzwert

$$A_d/d = V\,(q-1).$$

(Für A_a folgt aus [5] der Grenzwert $A_a/d = V\,q$).

Dieser Grenzwert ist leicht zu bestimmen und bildet daher für unsere Untersuchung eine wichtige Konstante. Die Voraussetzung ist dabei nur, daß die Gleichungen [6] bis [6''] streng gelten, was nur der Fall sein kann, wenn die Oberfläche des Adsorbens bezüglich der Adsorption homoeng ist.

Schon die Bestimmung der Adsorptionswärme lehrte uns (V, S. 76) daß diese Voraussetzung bei uns nicht erfüllt ist. Genaueren Aufschluß hierüber gibt uns die reziproke Adsorptionsisotherme

$$\frac{d}{A_d} = \frac{1}{V\,(q-1)\,(1-Bd)} + \frac{Bd}{V\,(1-Bd)}, \qquad [7]$$

die eine aufsteigende Hyperbel darstellt (II, S. 49, [20]), und bei kleinen Drucken, d. h. etwa unterhalb einer Atmosphäre, in die Gleichung der Geraden

$$\frac{d}{A_d} = \frac{1}{V\,(q-1)} + \frac{B}{V}d \qquad [7']$$

übergeht. Abb. 2 zeigt die d/A-Isothermen des Stickstoffs und des Argons bei Drucken bis zu einer Atmosphäre. Wie man sieht verlaufen die Isothermen nicht gerade, sondern bei beiden Gasen in drei Stufen. Der parallele Verlauf beider Isothermen zeigt, daß die Abweichungen von Geraden nicht den Gasen, sondern der Inhomogenität der Kohle zuzuschreiben ist. Man könnte vermuten, daß die erste kurze Stufe, der stärksten Adsorption entsprechend, durch die Ecken von Kristallen, die zweite längere Stufe durch deren Kanten und die dritte Stufe von den Kristallflächen bewirkt wird, so daß sie sich über die ganze Oberfläche erstreckt. Der Unterschied zwischen der 2. und der 3. Stufe ist nur durch den sehr überhöhten Maßstab zu erkennen und so gering, daß wir diese beiden Stufen zusammenfassen können. Der Beginn der Stufe 2 liegt bei Punkt 9 und 160 Torr. Beim gleichen Druck beginnt auch der fast gerade und horizontale Verlauf der Adsorptionswärme (V, S. 78).

Den drei geraden Abschnitten der d/A-Isothermen, entsprechen drei Werte des Produktes $V\,(q-1)$, und es ist die Frage, welche Werte wir für unsere Adsorptionsisotherme wählen sollen. Ein Mittelwert

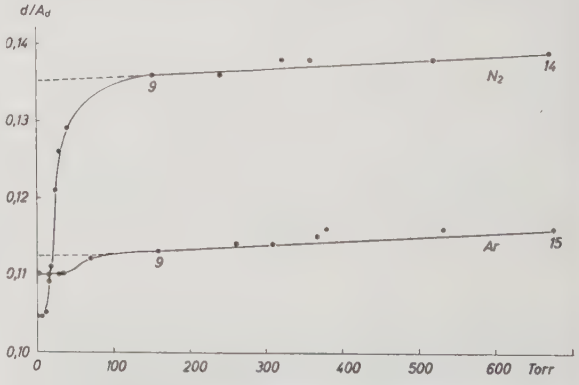


Abb. 2. Die 0° d/A-Isothermen von Stickstoff und Argon

wäre unzweckmäßig, da dadurch die Gleichung für den ganzen Verlauf ungenau würde. Zweckmäßiger ist es die Konstanten der Gleichung aus dem Verlauf der dritten oder der zweiten und dritten Stufe zu berechnen, da diese dann dem ganzen weiteren Verlauf der idealen Isotherme entsprechen könnten und Abweichungen bei kleinsten Drucken der Inhomogenität der Kohleoberfläche zuzuschreiben wären. Wir ziehen deshalb durch die Punkte 9 und 14 der d/A_d-Isotherme des Stickstoffs eine Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenaxe. Auf graphischem oder analytischen Wege finden wir die Gleichung dieser Geraden

$$d/A_d = 0{,}1352 + 0{,}0883\, d,$$

woraus für A_d die Gleichung

$$A_d = \frac{7{,}40\, d}{1 + 0{,}653\, d} \qquad [8]$$

folgt. Der gesuchte Grenzwert bei abnehmenden Drucken ist dann

$$\lim_{d \to 0} \frac{A_d}{q} = V\,(q-1) = 7{,}40. \qquad [8']$$

Diese Konstante muß bei idealer Adsorption vom Punkt 9 an für den ganzen Verlauf der Adsorptionsisotherme gelten, während die „Konstante" mit weiter abnehmendem Druck, in Folge der Inhomogenität der Kohle ansteigt. Die verkürzte Tabelle 1 gibt die Werte des Druckes P, der Dichte d, sowie der berechneten und gefundenen Werte von A_d, d/A_d und A_d/d an.

Gehen wir jetzt zu höheren Drucken über, so behält $V\,(q-1)$ seinen Wert. Der Faktor 0,653 im Nenner wurde jedoch aus dem geraden Verlauf der d/A_d-Isotherme ermittelt, was nur bis zum Punkt 14 berechtigt war. Diese Voraussetzung gilt aber nicht mehr, wenn wir zu höheren Drucken übergehen. $(q-1)$ muß zwar konstant bleiben, aber einen Wert haben, der für den ganzen Verlauf der Isotherme gilt.

5. *Die Konstante* $(q-1)_a$

Wir können $q-1$ berechnen, wenn wir in die Gleichung [6″] $V\,(q-1) = 7{,}04$ setzen und sie nach dem gebliebenen $q-1$ auflösen. Wir bezeichnen das so erhaltene $(q-1)$ mit $(q-1)_a$, und erhalten

$$(q-1)_a = \frac{7{,}40\,(1-A)\,d - A_d}{A_d A}. \qquad [8]$$

Die Tabelle 2 enthält die Nummer des Versuchs, den Druck P, die Dichte d des Gases, unter A_d die gefundene adsorbierte Menge in Millimol durch Gramm Kohle und unter $(q-1)_a$ die nach Gleichung [8] berechneten Werte von $(q-1)_a$. Mit abnehmenden Drucken nähern sich die berechneten Werte von $(q-1)_a$ dem Grenzwert 0/0, so daß die Zahlen immer ungenauer werden und bis zum Versuch 9 im Bereich der Versuchsfehler liegen. Das Steigen der Werte bei den höchsten Drucken beruht darauf, daß A_d schneller sinkt, als es die Gleichungen [6] bis [6″] verlangen. Die Zahlen von 17 bis 29 (3 bis 132 Atm.) liegen aber bemerkenswert konstant bei 50, so daß der wahrscheinlichste Wert 50 sein könnte. (Wir setzen ihn gleich 49,3 statt 50 weil wir damit gleich rund $V = 0{,}150$ erhalten werden).

6. *Das Adsorptionsvolum und die Konstante* $(q-1)_b$.

Mit $(q-1)_a = 49{,}3$ können wir V berechnen, da wir früher S. 110 $V\,(q-1) = 7{,}40$ gefunden haben. Daraus ergibt sich

$$V = 0{,}150 \text{ ccm/g.}^*)$$

Mit $V = 0{,}150$ lösen wir die Gleichung [6′] vollständig nach $(q-1)$ auf. Wir erhalten als Ergänzung zu [8] die Gleichung

$$(q-1)_b = \frac{A_d}{\{V - (A_d + V d)\,B\}\,d} \qquad [9]$$

In Tabelle 2 finden wir auch die Werte von $(q-1)_b$. Mit abnehmenden Drucken führen diese nicht zu unbestimmten Werte, wie $(q-1)_a$, sondern nach Gleichung [9] zu dem von uns gewählten Grenzwert

$$\lim_{d \to 0} (q-1)_b = A_d/d\,V = 49{,}3,$$

der für die bei kleinsten Drucken idealisiert

*) Bez. des überraschend hohen Wertes von V, siehe Anm. S. 117.

Tabelle 1
Stickstoff bei kleinen Drucken

Nr.	P Torr	$d \cdot 10^4$ mM/ccm	$A_d \cdot 10^4$ gef.	$A'_d \cdot 10^4$ ber.	d/A_d gef.	d/A'_d ber.	A_d/d gef.	A'_d/d ber.
1	0,327	0,192	1,87	1,42	0,104	0,135	9,7	7,40
9	151,4	89,0	654	654	0,136	0,136	7,36	7,36
14	672	395	2850	2850	0,139	0,139	7,21	7,21

Tabelle 2

Stickstoff

Nr.	P	d mMol/ccm	A_d gef.	$(q-1)_a$	$(q-1)_b$	A_d' ber.	A_d'/A_d
	Torr						
1	0,327	$0{,}0_4192$	$0{,}0_3185$	—	49,2	$0{,}0_3142$	0,77
9	151,4	$0{,}0_2890$	0,0658	—	49	0,0658	1,00
14	672,0	0,0394	0,285	(22)		0,276	0,97
	At.						
15	0,81	0,036	0,258	30	46	0,253	0,98
17	2,87	0,127	0,783	53	49	0,791	1,01
19	8,9	0,399	1,800	57	47	1,852	1,03
21	27,5	1,23	2,90	56	39	3,16	1,09
23	65,8	2,95	3,72	50	45	3,79	1,02
25	104,3	4,66	3,79	50	45	4,43	0,905
27	142,9	6,28	3,62	51	36	3,77	1,04
29	181,6	7,82	3,29	55	22	3,63	1,10
31	239,4	9,92	2,83	60	13,4	3,40	1,20
33	307,1	11,9	2,35	68	6,8	3,20	1,36
35	384,4	13,8	1,98	74	4,63	2,90	1,46
	d/D						
36	0,5	17,0				2,46	
38	0,7	23,9				1,50	
40	0,9	30,7				0,50	
41	0,95	32,4				0,25	
42	1,00	34,1				0,00	

verlaufenden Isotherme gilt. Mit zunehmenden Drucken bleibt $(q-1)_b$ bis etwa 104 Atmosphären einigermaßen konstant, um dann rapid bis auf 4,6 zu sinken. Diese Zahlen zeigen, daß $(q-1)_b$ in Wahrheit keine Konstante ist, und daß A_d bei hohen Drucken weit schneller sinkt, als die Gleichungen [6] bis [6″] verlangen.

7. *Die Adsorptionsisothermen des Stickstoffs*

In der Tabelle 2 sind neben den gefundenen Werten A_d, die nach der Gleichung [6″]

$$A_d' = \frac{V\,(q-1)\,(1-\Delta)\,d}{1+(q-1)\,\Delta} = \frac{7{,}40\,(1-\Delta)\,d}{1+49{,}3\,\Delta}$$

berechneten Werte eingetragen. In Abb. 3 sind die gefundenen und die berechneten Werte durch schwarze Kreise und die gestrichelte Kurve angegeben. A_d' folgt der schematischen Abb. 1, indem es als Kurve zweiten Grades bis zu einem Maximum steigt und darauf in den Punkt $D = 34{,}1$ der Abszisse führt. Dagegen sinkt die gefundene Isotherme nach dem Maximum als Kurve höheren Grades mit einem Inflexionspunkt steiler ab. Auch sie muß schließlich in den Punkt D führen. Die Gleichungen [6] bis [6″] versagen mithin für die höheren Drucke. Offenbar ist q oder $q-1$ keine Konstante.

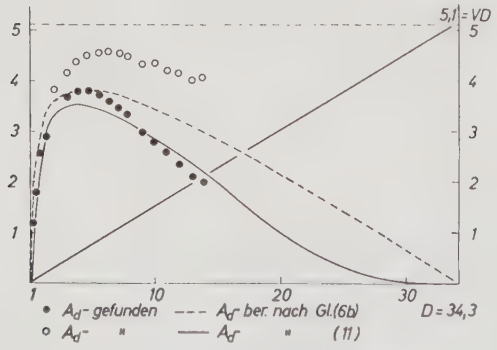


Abb. 3. Die 0°-Adsorptionsisothermen der Stickstoffe

In den Tabellen 2, 5, 7 und 8 ist statt mit P die Zahlenreihe mit den willkürlich gewählten Werten von $d/D = \Delta$ fortgesetzt. Aus diesen ergeben sich die Zahlen von $d = \left(\frac{d}{D}\right) D$ und nach Gleichung (6″) die berechneten Werte von A_d'.

Es würde nicht helfen, wenn wir die Veränderlichkeit von B berücksichtigen würden. Denn das berechnete A_d' wird bei hohen Drucken zu groß. Nach der kinetischen Gastheorie müßte B mit steigendem Druck abnehmen. Dadurch müßte in Gl. [6′] der Zähler größer und der Nenner kleiner werden, als dieser Gleichung mit konstantem B entspricht. Statt kleinerer würden wir also größere Werte erhalten, als Gl. [6′] bzw. die Kurve in Abb. 3 zeigen.

8. *Die Adsorptionsisothermen mit variablen q und $q-1$*

Nach den Gleichungen [6] müßte die Verlängerung der gefundenen Adsorptionsiso-

therme als Ast einer Hyperbel für den Stickstoff direkt in den Punkt $D = 34{,}1$ der Abszisse führen, wie es auch die berechnete Isotherme in Abb. 3 zeigt. Tatsächlich läuft die Stickstoffisotherme jedoch etwa nach $d = 23 - 30$. Da sie schließlich doch in den Punkt D münden muß, so muß sie dazwischen einen Wendepunkt haben. Mit zunehmendem d wird mithin die adsorbierte Menge kleiner, als es unsere Gleichung verlangt. Man könnte das natürlich einer weiteren Inhomogenität der Kohle zuschreiben. Wir wollen aber bei der Annahme bleiben, daß die Kohleoberfläche bis auf den kleinen Teil, der schon bei den kleinsten Drucken abgesättigt wird, homogen ist. Nicht berücksichtigt haben wir aber bis jetzt die Anziehungskräfte, die die Gasmolekeln aufeinander ausüben. Deren vollständige Berücksichtigung ist eine recht umständliche Sache. Wir wollen uns deswegen mit einer einfachen Annahme begnügen. Im Punkte D, d. h. wenn die Molekeln sowohl der adsorbierten Schicht als auch der „Gasphase" zu dichtester Kugelpackung zusammengepreßt sind, muß die Anziehungskraft der komprimierten „Gasschicht" auf die adsorbierten Molekeln nahezu gleich der Anziehungskraft der Kohleoberfläche sein. Das zeigen die nahezu gleichen Adsorptions- und Kondensationswärmen. Wir nehmen an, daß $q - 1$ in der Form einer Parabel n-ten Grades entsprechend der Gleichung

$$q - 1 = (q_0 - 1)(1 - \Delta)^n$$

von $q_0 - 1$ auf 0 und q von q_0 auf 1 sinkt, wie Abb. 4 zeigt. In Gleichung [6″] eingesetzt erhalten wir

$$A_d = \frac{V(q_0 - 1)(1 - \Delta)\, d\,(1 - \Delta)^n}{1 + (q_0 - 1)\,\Delta\,(1 - \Delta)^n}. \quad [11]$$

Gleichung [11] unterscheidet sich von [6″] nur dadurch, daß im Zähler und im zweiten Summanden des Nenners der Faktor $(1 - \Delta)^n$ hinzukommt. [11] gibt [6″], wenn wir in [11] $n = 0$ setzen.

Es fragt sich nun, welche Größe die Potenz n haben soll. Es liegt nahe, $n = 2$ zu setzen, und wir versuchen es zuerst damit. In Tabelle 5 stehen unter $A_d^{n=2}$ die mit $n = 2$ berechneten Werte und daneben die Quotienten $A_d^{n=2}/A_d$, d. h. der mit $n = 2$ berechnete Wert geteilt durch den gefundenen Wert A_d, der gleich 1 sein sollte. Der kleine Wert von 1 beruht auf der Inhomogenität der Kohleoberfläche. Die Werte von 9 bis 29 (151 Torr bis 181 Atm.) sind bemerkenswert konstant. Der dann folgende Anstieg bis 1,34 bzw. 1,28 zeigt aber, daß der Faktor $(1 - \Delta)^2$ nicht genügt hat, um die schneller verlaufende Abnahme von A_d zu kompensieren.

Wir versuchen es deshalb mit $n = 4$. Die Kolonnen 5 und 6 zeigen die nach Gleichung [11] mit $n=4$ berechneten Werte von $A_d^{n=4}$ und die Quotienten von $A_d^{n=4}/A_d$ zu A_d. Der zu kleine Wert von 1 ist wieder der Inhomogenität der Kohle zuzuschreiben. Im weiteren Verlauf sind aber die Werte in Anbetracht des Druckbereichs von 162 Torr bis 384 Atmosphären mit Abweichungen von -8 bis $+10\,\%$ bemerkenswert konstant, wenn auch nicht zu übersehen ist, daß die Abweichungen systematisch sind und nicht auf Meßfehlern beruhen. $n = 4$ scheint aber jedenfalls die günstige Potenz zu sein. In Abb. 5 sind die Werte von $A_d^{n=4}$ durch die ausgezogene Kurve dargestellt.

Wir wollen die Gültigkeit der Gleichung [11] auch noch dadurch prüfen, daß wir sie nach $q_0 - 1$ auflösen und die Werte von

$$(q_0 - 1)_a^n = \frac{7{,}4\,(1 - \Delta)^{n+1} d - h_d}{h_d\,(1 - \Delta)^n \Delta}$$

und von

$$(q_0 - 1)_n^b = \frac{A_d}{(1 - \Delta)^n\,(V - (Vd + A_d)\,Bd} \quad [12]$$

berechnen. Dabei setzen wir wieder $V =$

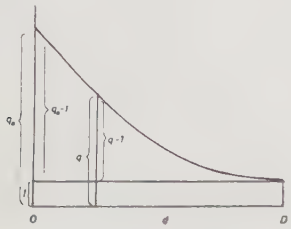


Abb. 4. Die Verteilungskoeffizienten q und $q - 1$ als Funktion der Dichte

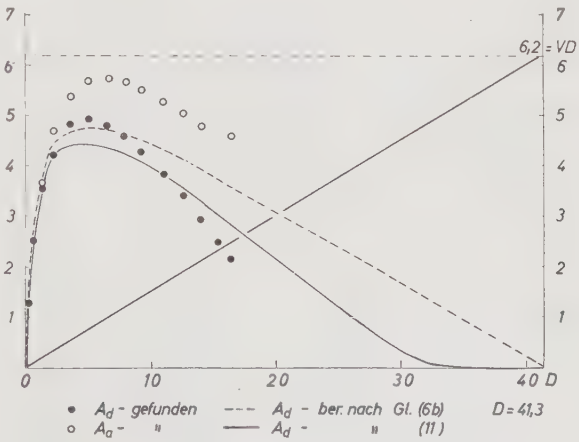


Abb. 5. Die 0°-Adsorptionsisothermen des Argons

Tabelle 5

Stickstoff

Nr.	$(q_0-1)_a^{n=2}$	$(q_0-1)_b^{n=2}$	$A_d^{n=2}$	$A_d^{n=2}/A_d$	$(q_0-1)_b^{n=4}$	$(q_0-1)_b^{n=4}$	$A_d^{n=4}$	$A_d^{n=4}/A_d$
		$n=2$				$n=4$		
1	—	49,3	$0,0_3142$	0,77	—	49,3	$0,0_3142$	0,77
9	—	49	0,0658	1,01	8	49	0,0658	1,01
14	(20)	49	0,276	0,97	(18)	49	0,275	0,97
15	26	46	0,252	0,98	22	46	0,252	0,93
17	50	49	0,786	1,00	48	49	0,760	0,97
19	53	48	1,824	1,01	51	43	1,852	1,03
21	54	42	3,08	1,06	52	45	2,98	1,03
23	48	54	3,65	0,98	49	65	3,56	0,96
25	48	60	3,30	0,87	44	81	3,49	0,92
27	49	54	3,59	0,99	45	82	3,40	0,94
29	52	37	3,44	1,04	47	62	3,16	0,96
32	56	25	3,19	1,33	49	50	2,85	1,01
33	64	15	2,99	1,27	56	34	2,60	1,12
35	69	13	2,67	1,28	56	37	2,18	1,10
36			2,20				1,55	
38			1,17				0,34	
40			0,16				0,0023	
41			0,027				0,0475	
42			0,000				0,0000	

0,150. Die Tabelle zeigt die erhaltenen Werte, indem wir $n = 2$ und $n = 4$ setzen.

Die Werte von $(q_0-1)_b^n$ sinken von 49,3 bei $n=0$ auf 4,6, bei $n=2$ auf 13 und bei $n=4$ auf 37.

Die Argon-Isothermen

9. Übertragung der an Stickstoff gewonnenen Ergebnisse auf die Adsorption des Argons

Zur Berechnung der Argonisothermen verfahren wir genau wie beim Stickstoff.

Aus der Dichte des festen Argons

$$D_A = 41{,}3 \text{ mMol/ccm}$$

folgt dessen Molvolum

$$B_A = 0{,}02421 \text{ ccm/mMol}$$

Das Produkt $V(q-1)$ ist wie beim Stickstoff auch für kleine Drucke keine Konstante. Da Punkt 9 bis 15 der d/A_d-Isotherme, wie Abb. 2 zeigte, praktisch auf einer Geraden liegen, betrachten wir die Kohleoberfläche wie beim Stickstoff vom Punkt 9 an als homogen und erhalten für die gerade Strecke der d/A_d-Isotherme von Punkt 9 bis Punkt 15 die Gleichung

$$d/A_d = 0{,}1114 + 0{,}1191\, d, \qquad [13]$$

woraus sich für die Adsorption die von 9 bis 15 gültige Gleichung

$$A_d = \frac{8{,}98\, d}{1 + 1{,}070\, d} \qquad [14]$$

ergibt. Statt 8,98 schreiben wir weiterhin 9,0. Die nach diesen Gleichungen berechneten Isothermen gelten von Punkt 9 bis 15 innerhalb der Versuchsfehler genau, während sie von 0 bis 9 die idealisierten Isothermen darstellen und die wahren Werte von d/A_d von 9 bis 0 kleiner und von A_d größer sind, als aus der Gleichung folgt. Die Tabelle 6 gibt die gemessenen und berechneten Werte von P, d, A_d, d/A_d und A_d/P für die kleinen Drucke an.

Mithin ist die Konstante

$$V(q-1) = \lim_{d \to 0} A_d/d = 9{,}0.$$

Wie beim Stickstoff berechnen wir $(q-1)_a$ nach der Gleichung

$$(q-1)_a = \frac{9{,}0\,(1-A)\,d - A_d}{A_d\, A}$$

Tabelle 6

Argon

Nr.	P Torr	d mMol/ccm	A_d Millimol/ccm gef.	A'_d Millimol/ccm ber.	d/A_d gef.	d/A'_d ber.	A_d/d gef.	A'_d/d ber.
1	0,0474	$0,0_5278$	$0,0_4256$	$0,0_4250$	0,109	0,1114	9,2	8,98
9	161,7	$0,0_2950$	0,0845	0,0845	0,112	0,112	8,9	8,9
15	676,1	0,0397	0,342	0,342	0,116	0,116	8,6	8,6

Tabelle 7

Argon

Nr.	P	d mMol/ccm	A_d gefunden	$(q-1)_a$ $n=0$	$(q-1)_b$	A'_d	A'_d/A_d
	Torr						
1	0,047	$0{,}0_5278$	$0{,}0_4256$	0/0	60	0,04251	0,98
9	161,7	$0{,}0_3950$	0,0845	(57)	60	0,0845	1,00
15	676,1	$0{,}0_2397$	0,342	(47)	60	0,342	1,00
	Atm.						
16	4,35	0,199	1,250	88	53	1,38	1,10
17	13,3	1,22	2,46	81	45	2,89	1,17
18	27,5	1,22	3,49	69	47	3,84	1,10
19	46,5	2,13	4,23	62	54	4,44	1,03
20	75,2	3,51	4,82	58	66	4,73	0,98
21	104,3	4,95	4,92	58	76	4,78	0,97
22	133,2	6,40	4,77	59	65	4,73	0,99
23	162,2	7,82	4,55	61	53	4,62	1,02
24	191,3	9,21	4,27	63	36	4,48	1,05
25	229,3	11,0	3,82	68	19	4,27	1,12
26	268,4	12,6	3,36	73	12	4,08	1,21
27	307,1	14,0	2,90	82	7,1	3,91	1,35
28	345,8	15,3	2,47	92	4,6	3,73	1,51
29	384,4	16,4	2,13	102	3,3	3,57	1,68
	d/D						
30	0,5	20,6				3,00	
31	0,6	24,8				2,41	
32	0,7	28,9				1,82	
33	0,8	33,0				1,21	
34	0,9	37,2				0,61	
35	0,95	39,2				0,30	
36	1,00	41,3				0,00	

Die Tabelle 7 enthält neben P, d und A_d die gefundenen Werte von $(q-1)_a$.

Als zuverlässigsten Wert wählen wir

$$(q-1)_a = 60.$$

Nach der Gleichung

$$V(q-1) = 9{,}0$$

erhalten wir

$$V = 0{,}150 \text{ ccm/g},$$

d. h. denselben Wert, den wir für Stickstoff fanden.

Mit $V = 0{,}150$ können wir die Gleichung [9] vollständig nach $(q-1)$ lösen:

$$(q-1)_b = \frac{A_d}{\{V - (Vd + A_d)B\}d} = \frac{A_d}{\{0{,}150 - (0{,}150\,d + A_d)B\}d} \qquad [9]$$

Wir finden unter $(q-1)_b$ die berechneten Werte. Sie steigen und sinken unregelmäßig, um vom Versuch 23 an mit 162 Atmosphären schnell bis auf 3,3 zu sinken.

Die nächsten zwei Spalten zeigen die nach der Gleichung

$$A'_d = \frac{V(q-1)(1-A)d}{1+(q-1)A} = \frac{9{,}0\,(1-A)\,d}{1+60\,A}$$

berechneten Adsorptionsisothermen und das Verhältnis der berechneten zu den gefundenen Werten. Das Ergebnis ist annähernd das gleiche wie beim Stickstoff. Vor allem zeigt es sich auch hier, daß $(q-1)_a$ und noch mehr $(q-1)_b$ keine Konstanten sind und daß das Verhältnis der berechneten zu den gefundenen Werten bei den höchsten Drucken bis 1,68 steigt.

Die Abnahme von $(q-1)_b$ und die Zunahme des Verhältnisses von A'_d/A_d bis 1,68 führen wir, wie beim Stickstoff, auf die wachsende Anziehungskraft der Molekeln der Gasphase auf die adsorbierten Molekeln zurück, wodurch $q-1$ nach der Gleichung

$$(q-1) = (q_0-1)(1-A)^n$$

sinkt. Wir setzen wieder $n = 2$ und $n = 4$ und erhalten die Werte der Tabelle 8.

Wenigstens qualitativ verlaufen die berechneten Isothermen ebenso wie die gefundenen, indem sie nicht direkt in den Punkt D der Abszisse laufen, sondern steiler sinken und mit einem Inversionspunkt nach D führen, wie es die Gleichung [11] verlangt und auch die Abb. 4 zeigt. Qualitativ stimmt die Gleichung beim Argon schlechter als beim Stickstoff, was man besonders an den Werten von $(q_0-1)_b$ sieht. Mit $n = 4$ sinkt $(q_0-1)_b$ von 60 auf 25, statt auf 9 bei $n = 2$ und auf 3,3 bei $n = 0$. Dafür steigen die Werte aber bei

Tabelle 8

Argon

Nr.	$(q_0-1)_a$	$(q_0-1)_b$ $n=2$	A_d	A_d/A_d	$(q_0-1)_a$	$(q_0-1)_b$ $n=4$	A_d	A_d/A_d
1	0/0	60	$0{,}0_4251$	1,00	0/0	60	$0{,}0_4251$	1,00
9	(57)	60	0,0842	1,00	57	60	0,0842	1,00
15	(44)	60	0,337	0,99	45	61	0,337	0,99
16	86	53	1,37	1,13	84	54	1,36	1,09
17	78	46	2,84	1,16	75	47	2,79	1,14
18	67	50	3,75	1,07	68	54	3,67	0,96
19	60	61	4,33	1,02	57	65	3,50	0,97
20	57	79	4,60	0,95	54	94	4,43	0,92
21	56	98	4,62	0,94	52	126	4,41	0,90
22	57	91	4,57	0,96	53	128	4,33	0,91
23	58	81	4,44	0,97	54	124	4,18	0,92
24	60	60	4,28	1,00	55	128	4,00	0,94
25	64	36	4,07	1,07	59	67	3,73	0,98
26	70	25	3,87	1,15	63	52	3,49	1,04
27	79	15	3,68	1,27	69	31	3,26	1,13
28	88	12	3,51	1,35	77	30	3,03	1,23
29	98	9	3,35	1,57	86	25	2,83	1,33
30			2,73				2,05	
31			2,11				1,19	
32			1,47				0,47	
33			0,81				0,088	
34			0,21				0,0033	
35			—				—	
36			0,00				0,000	

mittleren Drucken bis 128. Wie beim Stickstoff gibt $n = 4$ die am besten ausgeglichenen Werte. In Abb. 6 sind, wie in Abb. 3, die gefundenen Werte von A_d durch schwarze Kreise, die nach Gleichung [6] oder [6′] mit $n = 0$ berechneten Werte gestrichelt und nach Gleichung [11] berechneten Werte ausgezogen dargestellt.

10. *Das Volum des Adsorptionsraumes*

Während in dem Schrifttum (vgl. E. Hückel, S. 67) als wahrscheinlicher mittlerer Wert des spezifischen Adsorptionsvolums von aktiver Kohle 0,05 ccm/g angegeben wird, haben wir für dieses den weit höheren Wert 0,150 sowohl für Stickstoff als auch für Argon angenommen, weil dieser Wert die beste Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Adsorptionswerten gab. Eine Mindestgröße für das Adsorptionsvolum können wir auch noch auf folgendem Wege erhalten: Das Adsorptionsvolum muß mindestens so groß sein wie das Volum der im Adsorptionsraum enthaltenen Gasmolekeln. Das gibt die Ungleichung $V > A_a B$, in der A_a die Gesamtmenge der im Adsorptionsraum befindlichen Gasmolekeln in Mol bedeutet und B das molare Volum des kondensierten Gases ist. Da $A_a = A_d + Vd$ ist, erhalten wir die Ungleichung $V > (A_d + Vd)\,B$. Lösen wir diese Ungleichung nach V auf und bezeichnen wir mit V' die minimale Raumbeanspruchung der im Adsorptionsraum enthaltenen Molekeln, so erhalten wir die Gleichung

$$V' = \frac{A_d\,B}{1 - B\,d}$$

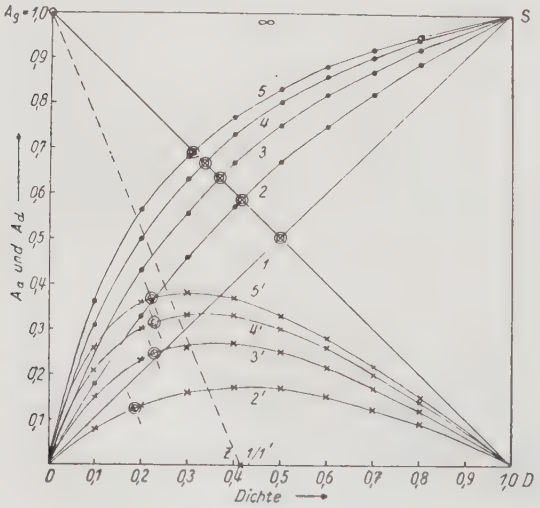


Abbildung 6

Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Werte von Druck P und Volum V' für Stickstoff und Argon bei den höheren Drucken.

Wir finden mithin als Minimalwerte für den Adsorptionsraum für Stickstoff 0,130 und für Argon 0,137. Für die Abnahme des

Tabelle 3 und 4

Stickstoff			Argon		
Nr.	P Atm.	V' ccm/g	Nr.	P Atm.	V' ccm/g
15	0,81	0,007	16	4,3	0,031
16	1,96	0,017	17	13,3	0,060
18	4,35	0,035	18	27,5	0,087
20	17,9	0,077	19	46,5	0,110
23	65,8	0,120	20	72,2	0,127
24	85,2	0,126	21	104	0,135
25	104	0,130	22	133	0,137
26	123	0,130	23	162	0,136
27	143	0,130	24	191	0,133
29	182	0,125	25	229	0,126
31	239	0,117	26	268	0,117
33	307	0,105	27	307	0,106
35	384	0,098	28	345	0,096

Adsorptionsvolums bei weiter steigenden Drucken haben wir keine Erklärung.

Anmerkung bei der Korrektur: Wir haben bisher die allgemein geltende Annahme übernommen, daß über der kritischen Temperatur die Adsorption höchstens in monomolekularer Schicht erfolgt (vgl. z. B. St. Brunauer S. 179). Wir glauben jetzt, daß angesichts unserer Versuchsergebnisse diese Annahme sich nicht mehr aufrecht erhalten läßt. Wir nehmen deshalb an, daß auch für unsere Versuche der monomolekulare Adsorptionsraum den von E. Hückel (S. 67) angegebenen Wert von etwa 0,05 ccm/g hat, daß dieser Raum in unseren Versuchen zwischen 5 und 10 Atmosphären ausgefüllt ist und die weitere Adsorption in 2.—3. Schicht erfolgt. Die Abnahme des Adsorptionsvolums mit höchsten, steigenden Drucken, könnte dadurch eine Erklärung finden, daß (ähnlich wie bei der retrograden Kondensation) mit hohen zunehmenden Drucken adsorbierte Molekeln wieder an die Gasphase abgegeben werden. Vielleicht werden diese Annahme zu einer verbesserten Gleichung für die Adsorptionsisotherme führen.

In den Abb. 3 und 5 bedeutet nach obigen Ausführungen die Höhe der Horizontalen VD die Ausfüllung des Adsorptionsraumes in drei molekularen Schichten.

11. *Die absolute Adsorption* A_a

Unter der absoluten adsorbierten Menge verstanden wir die Gesamtmenge des Gases, die sich im Adsorptionsraum befindet. Um diese zu bekommen, müssen wir zu der differentiell erhaltenen Menge A_d die Gasmenge hinzurechnen, die sich im Adsorptionsraum V auch ohne Adsorption befinden würde, also V multipliziert mit der Dichte d. Wir erhalten also

$$A_a = A_d + V\,d.$$

In der untenstehenden Tabelle geben wir die Werte von $P, d, A_d, V\,d$ und $A_a = A_d + Vd$ für Stickstoff und Argon für höhere Drucke an.

Tabelle 9

Stickstoff

Nr.	P Atm.	d mM/ccm	A_d mM/g	$V\,d$	$A_a = A_d + V\,d$
20	18	0,81	2,55	0,122	2,67
21	27	1,23	2,90	0,185	3,08
22	46	2,09	3,45	0,314	3,76
23	66	2,95	3,72	0,442	4,16
24	85	3,81	3,81	0,571	4,38
25	104	4,66	3,79	0,699	4,49
26	123	5,47	3,72	0,820	4,54
27	143	6,28	3,62	0,942	4,56
28	162	7,06	3,47	1,059	4,53
29	182	7,82	3,28	1,17	4,46
30	210	8,97	2,95	1,34	4,30
31	239	9,92	2,85	1,49	4,32
32	268	10,8	2,59	1,62	4,21
33	307	11,9	2,35	1,78	4,13
34	346	12,9	2,09	1,94	4,02
35	384	18,8	1,98	2,07	4,05

Tabelle 10

Argon

Nr.	P Atm.	d mM/ccm	A_d	V_d	$A_d + V\,d = A_a$
16	4,3	0,199	1,25	0,03	1,28
17	13,3	0,619	2,46	0,09	2,55
18	27,5	1,22	3,49	0,18	3,67
19	46,5	2,13	4,33	0,32	4,65
20	72,2	3,51	4,82	0,53	5,34
21	104	4,95	4,91	0,74	5,66
22	133	6,40	4,77	0,96	5,72
23	162	7,82	4,55	1,17	5,72
24	191	9,21	4,27	1,38	5,65
25	229	11,0	3,82	1,65	5,47
26	268	12,6	3,36	1,89	5,25
27	307	14,0	2,90	2,10	5,00
28	345	15,3	2,47	2,29	4,76
29	384	16,4	2,13	2,46	4,59

In Abb. 3 (S. 112) und 6 (S. 116) sind auch die A_a-Isothermen dargestellt. Wie man sieht, sinken sie nach Erreichung eines Maximums. Da A_a die Gesamtmenge des Gases im Adsorptionsraum ist, dürfte die Isotherme nur ansteigen und im Punkt $VD = 0{,}150$. $41{,}3 = 6{,}20$ enden. Ob der kleine Anstieg zum Schluß den Beginn eines Anstiegs bedeutet, ist schwer zu beurteilen. Jedenfalls dürfte aber die Isotherme niemals sinken.*) Daß unsere Messungen genau sind, zeigte die beiläufige Dichtebestimmung des Stickstoffs (IV, S. 16), deren größte Differenz gegen die Zahlen des „Landolt-Börnstein" 0,5 % betrug. In Abb. 3 und 6 haben wir Diagonalen von 0 bis VD gezogen. Diese geben unabhängig von jeder Zustandsgleichung die nichtadsorbierte Gas-

*) Die Annahme der Ausbildung mehrerer Schichten und einer „retrograden Adsorption" (vergl. Anm. linke Spalte) hat auch dafür eine Erklärung gegeben.

menge im Adsorptionsraum oder die Gasmenge im Gasvolum von gleicher Größe V an. Graphisch können wir mit in A_a erhalten, indem wir zu der Höhe der differentiellen Adsorptionsisotherme die Höhe der Diagonale hinzufügen. Einen asymptotischen Verlauf zur Geraden $A = VD$ erhalten wir, wenn wir zur Höhe der mit $n = 0$ berechneten Isotherme Vd hinzufügen.

Die nächsten Abhandlungen sollen über Adsorption von Krypton bis zu höchsten Drucken und die theoretische Untersuchung der Stickstoff- und Argonisothermen bei Temperaturen außer 0° C berichten.

Zusammenfassung

Die Gültigkeit der vom Verfasser früher unter Berücksichtigung der Raumversperrung durch die Gasmolekeln in der adsorbierten und in der Gasphase entwickelten Gleichungen

$$A_a = \frac{q\,V\,d}{1 + B\,(q-1)\,d} \quad \text{für die „absolut" und}$$

$$A_d = \frac{V\,(q-1)\,(1-Bd)\,d}{1 + B\,(q-1)\,d}$$

für die „differentiell" adsorbierte Gasmenge (q: Verteilungskoeffizient, V: Adsorptionsvolum, B: Molvolum des kondensierten Gases und d: Dichte des Gases) werden an Hand der 0°-Stickstoff- und Argonisothermen an aktiver Kohle im Druckgebiet von Zehntel Torr bis 385 Atmosphären geprüft. Die experimentell bestimmten und die berechneten Isothermen stimmen insoweit überein, als sie durch ein Maximum gehen und bis zu diesem (beim N_2 140 Atm., beim Ar 210 Atm.) praktisch zusammenfallen. Während aber die theoretischen Isothermen Kurven 2. Grades sind und direkt in den Punkt D (Dichte des kondensierten Gases) der Abszisse laufen, sinken die gefundenen Isothermen nach dem Maximum steiler ab, so daß sie mit einem Inflexionspunkt nach D führen. Dieser Verlauf wird auf die zunehmende Anziehungskraft zwischen adsorbierter und Gasphase mit zunehmender Dichte zurückgeführt.

Hierdurch wird wenigstens eine qualitative Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Isothermen erreicht. Für das Adsorptionsvolum wird der überraschend hohe Wert $V = 0{,}150$ ccm/g und für den Verteilungskoeffizienten zwischen Gasphase und Adsorptionsraum der überraschend kleine Wert von 50 beim Stickstoff und 60 beim Argon gefunden. Die theoretische Untersuchung wird an Hand der Stickstoff- und Argonisothermen bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt.

Literatur

1) Antropoff, A. von, H. Cöln, H. J. Schröder und E. Klockner, I Kolloid-Z. **98**, 249 (1942).
2) Dieselben, II Kolloid-Z. **99**, 35 (1942).
3) Antropoff, A. von, H. A. Propfe, K. Weil, F. Kalthoff, L. Schmitz und G. Ritter Hähnelvon Cronenthall, III Kolloid-Z. **129**, 1 (1952).
4) Antropoff, A. von, F. Steinberg, L. Schaeben, H. J. Schröder, R. Jünger und W. Jüngerich, IV Kolloid-Z. **129**, 11 (1952).
5) Antropoff, A. von und G. Lietz, V Kolloid-Z. **133**, 76 (1953).
7) Antropoff, A. von, III Kolloid-Z. **129**, 1 (1952)
8) Antropoff, A. von, Kolloid-Z. **125**, 40, (1952)
9) Eucken, A., Lehrbuch der Chem. Phys. II, 2, 1204 u. ff.
10) Langmuir, I., J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
11) Hückel, E., Adsorption und Kapillarkondensation (1928).
12) Dohse, H. und H. Mark, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern.
13) Brunauer, St., The Adsorption of Gases and Vapours (London 1945).
14) Volmer, M., Z. phys. Chem. **115**, 253 (1925).

Aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde an der Techn. Hochschule Aachen

„Dynaktive" Flüssigkeitspaare

Von H. Jebsen-Marwedel

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1954)

Flüssigkeiten können ineinander löslich sein oder unlöslich.

Unlösliche Flüssigkeitspaare gehen nicht ineinander auf. Der spezifisch schwerere Partner sinkt zu Boden, der spezifisch leichtere schwimmt auf. Hat er die größere Oberflächenspannung, bildet er einen ruhenden Tropfen. Hat er die geringere Oberflächenspannung, so spreitet er auf jener und bildet u. U. schließlich eine monomolekulare Schicht unter dipolarer Ausrichtung der Moleküle an der Grenzfläche („Oberflächenlösung").

Eine andere Verteilungsform besteht als „Emulsion". Der eine Partner ist schwebend in Form kugeliger Teilchen im anderen eingebettet. Dieser Fall kann eintreten vom einzelnen „Tropfen" als kugelförmigem Einschluß einer auch phasentheoretisch mehr oder weniger selbständigen „Zelle" bis zur kolloiden Verteilung submikroskopischer Dimension.

Bei unlöslichen Flüssigkeitspaaren ist die zeitliche Existenz der Grenzflächen unbegrenzt. Es herrscht ein statischer Zustand.

Lösliche Flüssigkeitspaare schichten sich normalerweise übereinander nach Maßgabe der spezifischen Gewichte. Sie gehen an ihren Grenzflächen ineinander auf

durch Diffusion bzw. Reaktion. Die zeitliche Existenz der Grenzflächen hängt von den Umständen ab: Von kurzfristiger, u.U. heftiger Reaktion bis zur träge verlaufenden, lange Zeit beanspruchenden, darum aber doch nicht weniger vollkommen verlaufenden Lösung lassen sich alle Übergänge nachweisen. Der Zustand ist so lange dynamischer Natur, bis völlige Durchdringung erreicht ist.

Lösliche Flüssigkeitspaare, deren spez. Gewicht und Oberflächenspannung im gleichen Sinne voneinander abweichen.

Es ist aber nicht gleichgültig, auf wessen Seite sich die höhere Oberflächenspannung befindet. Steht sie dem Partner mit größerem spez. Gewicht zu, so sinkt dieser in die Unterlage ein und unterliegt hier einem Abbau durch Diffusion. Diese erfolgt gegebenenfalls unter Vergrößerung der Grenzflächen (als Diffusionquerschnitt) über mehr oder weniger gründliche Deformation durch äußerlich zugeführte Energie bis zur extremen Dimension der Diffusion („Difformation“ nach Wo. Ostwald (1, 2)).

Sehr langsam verlaufende Lösungsvorgänge können sich so verhalten, als ob es sich (vorübergehend) um unlösliche Flüssigkeitspaare handelt: Pseudostatischer Zustand.

Solche Flüssigkeitspaare sind z. B. Glasschmelzflüsse, die andere Glasarten (von kugeliger „Zelle“ an bis zu schichten- oder strangförmigen Gebilden) schlierenartig eingeschlossen enthalten. An ihren Grenzflächen läuft der Chemismus des Lösungsvorganges zwar normal ab, jedoch im Zeitlupentempo. Das ermöglicht bei höheren Temperaturen eine Beobachtung der Vorgänge bis ins einzelne. Sie lassen sich einfrieren (3).

Lösliche Flüssigkeitspaare, deren spez. Gewicht und Oberflächenspannung im entgegengesetzten Sinne voneinander abweichen (dynaktiv).

Auf diese Weise ergab sich die Entdekkung eines spezifischen Verhaltens von Flüssigkeitspaaren in der Nähe ihrer gegen Luft angrenzenden Oberfläche, deren Partner mit höherem spez. Gewicht die kleinere Oberflächenspannung zukommt und umgekehrt. In diesem Fall kann der spezifisch schwerere Partner auf Grund seiner größeren Oberflächenaktivität an die Oberfläche gedrängt werden (4) (beobachtet bis Differenzen im spez. Gewicht von 0,008 bis 0,05, ohne damit den Bereich festgelegt zu haben).

Er „spreitet“ auf ihr, sinkt aber wegen seines höheren spez. Gewichtes an seiner Ausbreitungsfront wieder in die Unterlage ein und unterliegt hier einem echten auf Nachschub angewiesenen Verzehr durch Lösung (5). Dadurch wird spontan eine z.T. kreisende Mikroströmung ingangggesetzt, die sich hydrodynamisch verfolgen läßt und deren Arbeit sich von dem Abbau der Oberflächenenergie herleitet. Dies ist in Form elektrischer Potentiale in einer Größenordnung von Zehntelvolt bei Gläsern meßbar. — Es entsteht das „Schlierenwirbelphänomen“, Abb. 1. Als wesentliches äußeres Merkmal muß die „Aufspaltungskapillare“, Abb. 2, gelten. In ihr wird die in der Nähe der Oberfläche seitlich oder unter der Flüssigkeitszelle liegende Substanz u. U. entgegen der

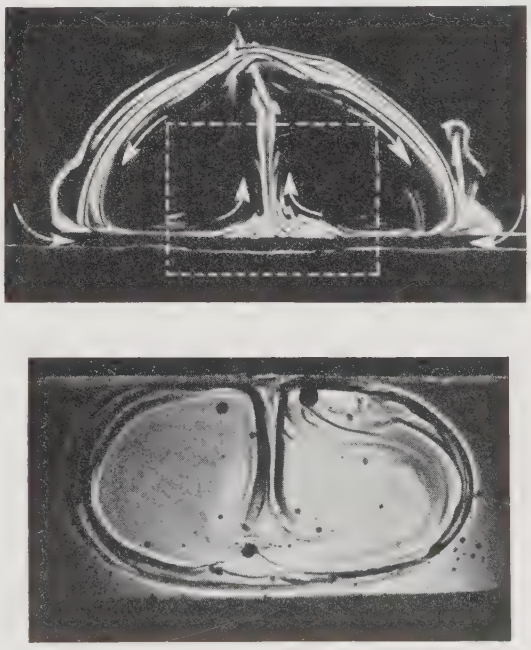


Abb. 1. „Schlierenwirbelphänomen“ an zwei „dynaktiven“ Flüssigkeitspaaren aus völlig verschiedenem Viskositätsbereich:

Oben: Wassertropfen auf Essigsäure

Unten: Glasschleim (Lösung von feuerfestem Material) auf dem Grundglas

In beiden Fällen analoger Vorgang: Die Grundflüssigkeit wird entgegen ihrem spez. Gewicht über den Einschluß gehoben und nimmt eine Aufspaltung desselben vor mit anschließender schlieriger Durchmischung im hydrodynamischen Sinn.

Abb. 2. Die „Aufspaltungskapillare“, stärker vergrößert, als charakteristisches Merkmal der Durchdringung „dynaktiver“ Flüssigkeitspaare (Glas in Glas)

Schwerkraft an die Oberfläche gebracht und von hier aus der Unterlage einverleibt. Es kann zu regelrechten Durchbrüchen kommen.

Diese eigentümliche Konstellation trifft keineswegs, wie man annehmen könnte, nur zufällig auf wenige Flüssigkeitspaare zu; sie ist, wie man jetzt weiß, relativ häufig anzutreffen und spielt, wie nachgewiesen werden konnte, bei Gläsern, von denen sich ihre Entdeckung herleitet, sogar technologisch eine besondere Rolle (6).

Das Schlierenwirbelphänomen tritt jeweils dann wahrnehmbar in Erscheinung, wenn die durch Oberflächenkräfte spontan ausgelöste Bewegungsenergie den Materialtransport durch Diffusion oder von außen zugeführte (z. B. Strömungs- oder sonstige Bewegungs-, also) Deformations-Energie so weit übertrifft, daß sie ihr vorauseilt. Bei Flüssigkeitspaaren mit geringer Viskosität (typisches Beispiel: Wasser/Essigsäure) spielt sich daher äußerst lebhaft ab (5).

Von W. Jettmar und F. C. Roesler (7) konnte bestätigt werden, daß dieser Vorgang für alle entsprechenden Flüssigkeitspaare auch normaler Viskosität zutrifft. Sie kleideten die Voraussetzungen in die Formel

$$(\varrho_1 - \varrho_2) \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) = < 0.$$

(ϱ = Oberflächenspannung gegen Luft, σ = Dichte.)

Die Allgemeingültigkeit des „Schlierenwirbelphänomens“ macht es erforderlich, Flüssigkeitspaaren solcher Art einen besonderen Namen zu geben, um die ganze Eigenart ihres Verhaltens begrifflich zu kennzeichnen. Auf die besonders geartete Entfaltung ihrer Oberflächenaktivität ist eine spezifische Dynamik ihrer gegenseitigen Durchdringung zurückzuführen. Es wird daher vorgeschlagen, sie als „dynaktiv“ zu bezeichnen (6). Nicht die Geschwindigkeit, sondern die Art und Weise ihres gegenseitigen Verhaltens bei der Durchdringung ist kennzeichnend für dynaktive Flüssigkeitspaare. Ihre „Dynaktivität“ ist es, die, von Molekularkräften ausgehend, zusätzlich einen gegenseitigen Durchdringungsprozeß verursacht. Er vervielfacht die Wirkung der Diffusion und leistet spontan einen lebhaften Beitrag zur Homogenisierung von der Oberfläche her.

Literatur

1) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **74** Nr. 3, 257 (1931).

2) Jebsen-Marwedel, H., Kolloid-Z. **60**, 37—38 (1932).

3) Jebsen-Marwedel, H., Glast. Ber. **21**, Nr. 3, 57 (1943); Glast. Ber. **22**, Nr. 1/2, 4—11 (1948).

4) Jebsen-Marwedel, H., Kolloid-Z. **111**, Nr. 1, 46 (1948).

5) Jebsen-Marwedel, H., Sprechsaal für Keramik. Glas. Email **84**, 1—2 (1951).

6) Jebsen-Marwedel, H., Glast. Ber. (im Erscheinen).

7) Jettmar, W. und F. C. Roesler, Kolloid-Z. **123**, Nr. 1, 2 (1951).

Aus dem Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens und Halske A.G., Berlin

Das Problem der rhythmischen Kristallisationen und der rhythmischen chemischen Reaktionen in Kolloidchemie und Biologie

Von Werner Schaaffs

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Mai 1954)

Inhaltsübersicht

1. Einleitung
2. Betrachtungen zur Materiewellengleichung von L. de Broglie
3. Rhythmische Kristallisationen ohne Überdeckungen
4. Rhythmische chemische Reaktionen
5. Rhythmische Kristallisationen mit Überdeckungen
6. Kritische und ergänzende Bemerkungen zu den abgeleiteten Formeln
7. Betrachtungen über die biologischen Konsequenzen der Experimente über Zonenbildungen
8. Zusammenfassung

1. *Einleitung*

In einer Abhandlung mit dem Titel „Untersuchungen an Liesegangschen Ringen" (1) wurde gezeigt, daß die Diffusion einer wäßrigen Silbernitratlösung in eine dünne, etwas Kaliumbichromat enthaltende Schicht Gelatine hinein zu rhythmischen chemischen Reaktionen führt, deren Charakter durch das Wirkungsquantum bestimmt wird. Eine theoretische Begründung dieses experimentellen Befundes wurde nicht gegeben. Es wurde lediglich darauf hingewiesen, daß wellenmechanische Betrachtungen auf der Grundlage der de Broglieschen Materiewellengleichung die Veranlassung zu dieser Untersuchung gewesen waren. Nachdem das den rhythmischen chemischen Reaktionen verwandte Phänomen der rhythmischen Kristallisationen am Kaliumbichromat und anderen anorganischen Salzen untersucht worden ist und zu gleichartigen Ergebnissen geführt hat (2, 3), sollen nunmehr nachträglich jene Überlegungen mitgeteilt werden, aus denen sich die in den genannten Abhandlungen experimentell untersuchten Formeln ergeben haben und aus denen man mit gewissen Vorbehalten die im letzten Abschnitt dieser Abhandlung geschilderten biologischen Konsequenzen ziehen kann.

2. *Betrachtungen zur Materiewellengleichung von L. de Broglie*

Nach der Materiewellengleichung ist einem mit der Geschwindigkeit v bewegten Körper der Masse m eine Wellenlänge λ derart zuzuordnen, daß

$$\lambda \cdot m \cdot v = h \qquad [1]$$

ist. Die experimentelle Nachprüfung geschieht bekanntlich im allgemeinen so, daß man Körper der Masse m, insbesondere Elektronen, auf ein gitterartiges Gebilde fallen läßt und an ihm Beugungserscheinungen beobachtet. Da die Gleichung [1] generelle Gültigkeit beansprucht, so ist die Frage berechtigt, wie jenes Phänomen aussieht, bei dem die Werte von λ nicht in atomaren Dimensionen bleiben, wie es bei Beugungsversuchen mit Elektronen der Fall ist, sondern makroskopisch sichtbar werden, also etwa die Größe 10^{-2} bis 10^{0} cm erreichen. Betrachten wir Massen m, wie sie in Chemie und Biologie auftreten, also Moleküle der Masse $m \approx 2 \cdot 10^{-22}$ g bzw. des Molekulargewichts $M \approx 100$, so ergibt sich für die Geschwindigkeit v ein Wert von $v \approx 4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Es ist hoffnungslos, in Analogie zum Elektronenstrahlbündel ein Molekularstrahlbündel zu finden, dessen Teile eine derartig kleine und gleichgerichtete Bewegung besitzen und an einem Gitter gebeugt werden können. Aber aus der für diese Arbeit entscheidenden Erwägung heraus, daß es unwahrscheinlich ist, daß die Natur eine derartig fundamentale Beziehung wie Formel [1] nur in atomaren Bereichen zur Auswirkung bringen sollte, wurde versucht, mit Hilfe der beiden nachfolgenden Hypothesen der de Broglieschen Formel eine Erweiterung zu geben, deren Ergebnis sich im Experiment makroskopisch nachprüfen läßt und damit nachträglich eine gewisse Berechtigung erhält.

Als 1. Hypothese sei die Annahme eingeführt, daß es nicht notwendig ist, daß sich alle Teilchen einer Teilchenschar mit der gleichen Geschwindigkeit in der gleichen Richtung bewegen, sondern daß es genügt, wenn alle in einer bestimmten Richtung, nämlich der Beobachtungsrichtung, und in einem bestimmten nicht zu groß gewählten räumlichen Abschnitt eine gemeinsame Komponente ihrer an sich verschiedenen Geschwindigkeiten haben, beispielsweise von der oben genannten Größe $v \approx 4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Nun ist bei der Diffusion über die thermisch ungeregelte Bewegung von Teilchen relativ hoher Ge-

schwindigkeit eine derartige gemeinsame und äußerst langsame Komponente überlagert. Ob diese die Diffusionsgeschwindigkeit ist oder eine ihr nahekommende Größe, können und brauchen wir z. Zt. nicht zu entscheiden. Wir ordnen also die Wellenlänge λ nicht in der üblichen Weise einem Teilchen m, welches ständig Größe und Richtung seiner Geschwindigkeit wechselt, zu, sondern einem Vorgang, der so abläuft, als ob Teilchen der Masse m in der Beobachtungsrichtung auf geradlinigem Wege von einer Anfangsstellung zu einer Endstellung liefen.

Die 2. Hypothese, die wir einführen wollen, lehnt sich an eine alte Auffassung von L. de Broglie an, daß „man die Welle als ein reales Phänomen betrachtet, das eine gewisse Region des Raumes einnimmt, und die Korpuskel als einen materiellen Punkt betrachtet, der eine bestimmte Position in der Welle hat" (zitiert nach (4)). Die Welle spielt nach seiner Auffassung die Rolle einer Führungswelle („onde pilote"). Dem steht die z. Zt. herrschende Auffassung von W. Heisenberg und N. Bohr gegenüber, bei welcher nach den Worten de Broglies in (4) „die Welle keineswegs ein physikalisches Phänomen darstellt, das sich in einer Region des Raumes vollzieht. Sie ist eher eine einfache symbolische Darstellung dessen, was wir über die Korpuskel wissen". Nachdem de Broglie sich lange Zeit dieser letzteren Auffassung angeschlossen zu haben schien, ist er in seiner letzten Schrift (5) offenbar doch wieder auf die Deutung mit Hilfe der „onde pilote" zurückgekommen. Auch von anderer Seite ist das Problem nach dieser Richtung hin wieder aufgenommen worden (J ánossy (6), Renninger (7)).

Stellen die Materiewellen aber ein reales Phänomen dar, so wird man — ohne sich im einzelnen allzusehr an die mit der „onde pilote" verbundenen Vorstellungen zu binden — immer geneigt sein, sie in Parallele zu setzen zu den Wellen akustischen und elektromagnetischen Ursprungs, und zu ihrem Nachweis nach Indikatoren suchen, die denen analog sind, welche dem Nachweis und der Messung dieser Wellenarten dienen. Wenn wir von der Beugung an Gittern absehen, geschieht dieser Nachweis vorzugsweise durch Messungen an stehenden Wellen. Das bedeutet, daß in Abständen von $\lambda/2$ gewisse Folgen der stehenden Wellen sichtbar werden. Solche Folgen sind z. B. bei Lichtwellen photochemische Reaktionen, bei akustischen Wellen Häufung von Stoffteilchen (Staubfiguren), Koagulation (z. B. von Aerosolen und Hydrosolen), elektrochemische Wirkungen (elektrolytischer Nachweis stehender Wellen durch periodische Abscheidungen aus dem Elektrolyten) usw. Der eigentliche Inhalt unserer 2. Hypothese besteht nun darin, nach ähnlichen Erscheinungen bei solchen Teilchenscharen und Bewegungen zu suchen, die die 1. Hypothese erfüllen. Da es sich um sehr langsam ablaufende Diffusionsprozesse handelt, wird man sein Augenmerk auf kolloidchemische Periodizitäten zu richten haben, die sich durch Übersättigung und Ausfällung, durch Koagulation, durch Polymerisation, durch Keimbildung, durch Auskristallisieren und ähnliche Erscheinungen bemerkbar machen. Wir wollen es also als wahrscheinlich ansehen, daß derartige Indikatoren das Vorhandensein von Materiewellen anzeigen können, wenn wir sicher sind, daß die Ursachen nicht in akustischen und elektromagnetischen Wellen liegen.

Wendet man diese beiden Hypothesen auf die Materiewellengleichung [1] an, so wird man zu einer neuen Betrachtungsweise jener Erscheinungen geführt, die als rhythmische Kristallisationen und als rhythmische chemische Reaktionen bezeichnet werden. Dabei brauchen wir über den Mechanismus, der eine Materiewelle mit Hilfe der genannten Indikatoren anzeigt, keine nähere Angabe zu machen.

3. *Rhythmische Kristallisationen ohne Überdeckungen*

Wir betrachten eine Ebene, in welcher in einer vorgegebenen Richtung Moleküle der Masse m diffundieren. Die Diffusion geschehe in einem Medium andersartiger Moleküle. Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei einer wäßrigen Lösung von Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$, der ein wenig Gelatine zugesetzt ist und die auf einer Glasplatte ausgebreitet wird (2). Eine diffundierende Bewegung der Moleküle des Kaliumbichromats kommt zustande, wenn etwa vom Rande aus die Lösung eintrocknet und das Kaliumbichromat auskristallisiert. Beobachtet man das Präparat, so sieht man, wie sich nacheinander eine Reihe von Rhythmen oder Zonen bildet, die durch substanzfreie Gebiete eindeutig voneinander getrennt sind. Die sehr langsame Diffusion führt zu Rhythmen, deren Abstände a voneinander wir im Sinne der 2. Hypothese als

$\lambda/2$-Werte einer Materiewelle deuten wollen. Es sei also

$$\lambda = 2\,a.$$

Nun treten diese Rhythmen aber nicht auf einmal auf — wie etwa die Schwingungsbäuche einer stehenden Welle bei einer Kundtschen Staubfigur —, sondern nacheinander. Die zu ihrer Ausbildung in der beobachteten Größe erforderliche Geschwindigkeit in der Diffusionsrichtung ist wahrscheinlich nur in einem jeweils sehr engbegrenzten Bereich möglich. Man kann daher diese Geschwindigkeit offenbar nur aus den Dimensionen dieses Bereiches selbst entnehmen. Der Bereich ist räumlich durch die Zonenbreite a und zeitlich durch die bei ihrer Bildung vergangene Zeitspanne Δt gegeben. Wir setzen daher für die Geschwindigkeit im Sinne der 1. Hypothese an

$$v = \frac{a}{\Delta t}.$$

Die Moleküle des Kaliumbichromats sind in der Lösung teilweise in Ionen zerfallen. Zwischen diesen Ionen wird aber aus elektrostatischen Gründen eine gewisse Anziehung herrschen, die die Existenz des Moleküls als eines ($\pm$)-Komplexes gewährleistet. Wir wollen daher zwischen dissoziierten und nichtdissoziierten Molekülen nicht unterscheiden und können mit der Molekülmasse m weiterrechnen. Führen wir jetzt die besprochenen Werte von λ, v und m in die Gleichung [1] ein, so erhalten wir

$$2a \cdot m \cdot \frac{a}{\Delta t} = 2\,m\,\frac{a^2}{\Delta t} = h. \qquad [2]$$

Eine rhythmische Kristallisation, wie wir sie in (2) beschrieben und mit dem Zusatz „ohne Überdeckungen" näher gekennzeichnet haben, ist kein ideal ablaufender Vorgang. Die einzelnen Rhythmen haben nicht das Gepräge symmetrisch ausgebildeter Fällungslinien, sondern das Gepräge eines von einer Basis her einseitig wachsenden Buschwerks. Bei Beginn des Auskristallisierens ist die Abscheidung noch verhältnismäßig feinkörnig und geschieht längs einer mehr oder minder geschlossenen Basis (Abb. 1 in (2)). Die Strömung der die Kristallite aufbauenden Moleküle verläuft zunächst einigermaßen gleichförmig auf diese Basis hin. Dann aber wachsen größere Kristallite unregelmäßig aus ihr hervor und stören die Gleichmäßigkeit in der Ausbildung der Rhythmen. Einzelne Kristallnadeln stoßen weit vor und verschieben

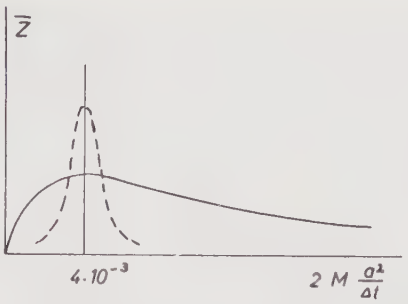


Abb. 1. Verteilungskurve bei rhythmischen Kristallisationen ohne Überdeckungen

örtlich die Basis des nächsten Rhythmus. Wird nun die Beobachtung der Werte von a im Mikroskop entlang einer vorher festgelegten Richtung vorgenommen, wo solche Verschiebungen stattfinden, so werden zu große Werte von a registriert. Da a quadratisch in die Gleichung [2] eingeht, werden die Werte von $2\,m\,a^2/\Delta t$ nach großen Werten hin erheblich stärker streuen als nach kleinen. Wir wollen das dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir Gleichung [2] schreiben

$$2\,m\,\frac{a^2}{\Delta t} \gtrapprox h. \qquad [2a]$$

Führen wir noch das Molekulargewicht $M = m \cdot N_L$ ein, wenn N_L die Loschmidtsche Zahl ist, so erhalten wir

$$2\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} \gtrapprox h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3}\ \text{erg sec}. \qquad [2b]$$

Die aus den Messungen errechneten Werte von $2\,m\,a^2/\Delta t$ werden sich danach nicht so verteilen, wie es die punktierte Kurve der Abb. 1 angibt, sondern so, wie es die ausgezogene Kurve darstellt. Die Verteilungskurve durchläuft jenes flache Maximum, welches wir in (2) bei der Auswertung der rhythmischen Kristallisation ohne Überdeckungen des Kaliumbichromats nachgewiesen haben.

4. *Rhythmische chemische Reaktionen*

Es gibt Stoffe, die so ineinander diffundieren und chemisch miteinander reagieren können, daß rhythmische Fällungen entstehen. Über derartige Reaktionen, die nach ihrem Entdecker Liesegangsche Ringe genannt werden, haben wir in (1) berichtet. Ihr Charakter und ihr zeitlicher Ablauf wird durch den in stark überschüssiger Menge vorhandenen und in ein erstarrendes Gel hineindiffundierenden Stoff bestimmt. Die Diffusion geht so vor sich, daß innerhalb der Diffusionsquellgrenze der im

Gel eingebettete Stoff wieder beweglich gemacht wird und dem die ganze Erscheinung auslösenden Stoffe entgegen diffundiert. Die beiden entgegengesetzt diffundierenden Stoffsysteme können nun miteinander chemisch reagieren. Den Molekülen beider Systeme ist eine bestimmte Materiewellenlänge zugeordnet. Jedes System für sich hat die Tendenz, unter geeigneten Bedingungen Rhythmen in Abständen von $\lambda/2$ voneinander zu bilden. Nehmen wir an, daß beide Systeme die gleichen $\lambda/2$-Werte aufweisen, so begegnen sich beim Gegeneinander- und Durcheinanderlaufen die Tendenzen zur Rhythmenbildung möglicherweise schon bei den $\lambda/4$-Werten. Die Abstände a der beobachteten Linien wären dann mit der Wellenlänge durch

$$\lambda = 4\,a$$

verknüpft. Gleiche Wellenlängen beider Systeme sind aber nach Formel [1] nur durch gleiche Werte von $m \cdot v$ — immer im Sinne der 1. Hypothese verstanden — möglich. Wann dieser Fall eintritt, kann z. Zt. a priori nicht entschieden werden. Der Verfasser ist aber auf Grund des Impulssatzes der Mechanik der Meinung, daß er dann eintritt, wenn bei zwei miteinander chemisch reagierenden Stoffen wenigstens eines der beiden Produkte der Reaktion als ortsfeste Fällung auftritt und das andere (oder die anderen) allseits gleichmäßig weiter diffundiert. Dieser Fall liegt bei dem bekannten System Silbernitrat-Kaliumbichromat vor.

Bei diesem System wird das Silbernitrat in wäßriger Lösung als Tropfen auf die Gelatineschicht, welche das Kaliumbichromat enthält, aufgesetzt und erzeugt bei seiner Ausbreitung die Liesegangschen Ringe. Die chemische Reaktionsgleichung lautet nun

$$2 \cdot (AgNO_3) + K_2Cr_2O_7 = Ag_2Cr_2O_7 + 2 \cdot (KNO_3).$$

Den Ablauf der Erscheinung bestimmt offenbar das doppelte Molekül $2 \cdot (AgNO_3)$, so daß wir als Masse offenbar nicht m, sondern $2\,m$ zu verwenden haben. Setzen wir die besprochenen Ausdrücke in Formel [1] ein, so erhalten wir

$$4a \cdot 2m \cdot \frac{a}{\Delta t} = 8\,m\,\frac{a^2}{\Delta t} = h \qquad [3]$$

und bei Einführung des Molekulargewichts M

$$8\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} = h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3}\ \text{erg sec.} \qquad [3a]$$

Diese Formel haben wir in der Arbeit (1) an mehreren Systemen, die zu Liesegangschen Ringen führen, untersucht und mit einem Vorbehalt, der im übernächsten Abschnitt erläutert wird, bestätigt gefunden. Die Schwierigkeiten, die bei den rhythmischen Kristallisationen ohne Überdeckungen auftreten, entfallen hier, da die rhythmischen Fällungen sich in scharfen symmetrischen Linien vollziehen (s. Abb. 2, 6 und 7 in (1)). Man darf die Beobachtungen nur nicht auf jene Gebiete des Präparats und jene Entwicklungszeiten ausdehnen, bei denen eine starke Verformung der Rhythmen durch makroskopische Strömungen sowie sekundäre Auskristallisation der Fällungsprodukte auftritt.

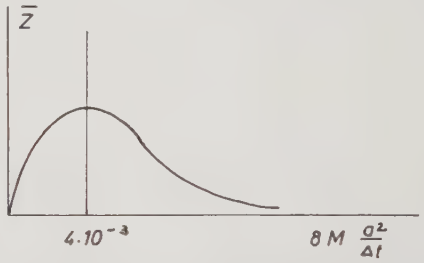


Abb. 2. Verteilungskurve bei rhythmischen Kristallisationen mit Überdeckungen

5. *Rhythmische Kristallisationen mit Überdeckungen*

Wir haben in den Experimentalarbeiten (2) und (3) zwischen rhythmischen Kristallisationen ohne und mit Überdeckungen unterschieden. Die rhythmischen Kristallisationen ohne Überdeckungen haben wir an Hand der Formel [2b] geprüft. Bei der rhythmischen Kristallisation mit Überdeckungen, die wir in (3) an verschiedenen anorganischen Salzen ($K_4(Fe(CN)_6) \cdot 3\,H_2O$, $(NH_4)_2\,SO_4$, $AgNO_3$, K_2CrO_4, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) überprüft haben, haben wir aber die Formel [3a] zugrunde gelegt. Wenn man von jeder detaillierten theoretischen Überlegung zunächst absieht, so wird diese Maßnahme durch die große Ähnlichkeit der periodischen Strukturen bei rhythmischen chemischen Reaktionen und bei Kristallisationen mit Überdeckungen nahegelegt, wie wir in (3) am Beispiel des Kupfersulfats gezeigt haben.

Bei den rhythmischen Kristallisationen mit Überdeckungen sind die Präparate auch nach Abschluß der Zonenbildung noch naß. Eine Verdampfung des Wassers senk-

recht zur Präparatfläche hat während des Versuchs praktisch nicht stattgefunden. Der Diffusionsbewegung des auskristallisierenden Stoffes läuft, weil es nicht zu Stauungen kommt, daher stets eine Diffusionsbewegung des Lösungsmittels, in diesem Falle also des Wassers, entgegen. Wieder haben wir zwei miteinander alternierende Wellensysteme, die das Auftreten von Periodizitäten im Abstande $a = \lambda/4$ wahrscheinlich machen. Daraus, daß sich aber nur ein Teil der im Wasser gelösten Substanz ausscheidet und offenbar nur an der Bodenfläche der Präparate, folgt, daß die Wasserströmung einen Teil der gelösten Substanz in einer Richtung transportiert, die der Ausbreitungsrichtung der Rhythmen entgegengesetzt ist. Das muß zur Folge haben, daß die sich bildenden Kristallite nicht buschwerkartig wachsen, sondern in ihrem einseitigen Wachsen bald gestoppt werden. Die Streuung der Meßergebnisse nach großen Werten hin muß dann erheblich geringer sein als bei Kristallisationen ohne Überdeckungen. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie in (3) gezeigt worden ist.

Die Meßwerte gruppieren sich nun nicht, wie vermutet wurde, um den Wert

$$4a \cdot M \cdot \frac{a}{\Delta t} = 4\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} = h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3} \quad [4a]$$

sondern eher um

$$8\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} \approx 4 \cdot 10^{-3}\ \text{erg sec.} \quad [4b]$$

Die Verteilungskurve hat, im gleichen Maßstab wie bei Abb. 1 gezeichnet, ungefähr den Verlauf der Abb. 2. Wir fanden bei den (allerdings nicht gerade umfangreichen) Messungen nach Formel [4b] in (3) bei Kaliumferrocyanid ein Maximum von $3{,}0 \cdot 10^{-3}$, bei Ammoniumsulfat von $2{,}2 \cdot 10^{-3}$, bei Silbernitrat von $4{,}3 \cdot 10^{-3}$, bei Kaliummonochromat von $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ und bei Kupfersulfat von $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ erg sec. Die Übereinstimmung ist nur eine ungefähre, was wir in [4b] auch durch das Zeichen $\approx$ angedeutet haben. Der Faktor 8 ist also im Rahmen dieser Überlegungen mindestens um einen darin enthaltenden Faktor 2 nicht zu begründen. Es ist durchaus möglich, wie wir im nächsten Abschnitt erläutern werden, daß zwar Formel [4a] zutreffend ist, aber der wirksame M-Wert nicht dem einfachen Molekulargewicht, sondern einem Vielfachem davon entspricht. Wir sehen aber keine Möglichkeit, das experimentell festzustellen.

6. *Kritische und ergänzende Bemerkungen zu den abgeleiteten Formeln*

Die Experimente, die in (1, 2, 3) zur Prüfung der Formeln [2b], [3a] und [4b] angestellt worden sind, haben mindestens in qualitativer Hinsicht das erwartete Ergebnis gehabt. Die Erweiterung, die wir der de Broglieschen Materiewellenformel mit Hilfe unserer beiden Hypothesen gegeben haben, scheint berechtigt zu sein. Damit soll nicht behauptet werden, daß die Ableitungen dieser Formeln in allen Einzelheiten stichhaltig sind. Es könnte z. B. sein, daß die Zahlenfaktoren 2 und 8 zwar zutreffend, aber anders zu begründen sind. Vor allem können wir a priori nicht mit Sicherheit wissen, ob die Massen mit M richtig angesetzt worden sind. Es ist durchaus möglich, daß Werte wie 2 M, 4 M usw. zutreffender sein können, nämlich dann, wenn die chemische Reaktionsgleichung sie zu fordern scheint oder wenn die Konzentrationsverhältnisse in den Lösungen das Auftreten von Doppelmolekülen oder größeren Molekülkomplexen wahrscheinlich machen. Daß derartiges geschehen kann, hat der Umschlag der Werte in dem System Silbernitrat-Kaliummonochromat bei Konzentrationsänderungen innerhalb desselben Präparats von 8 $M\,a^2/\Delta t$ auf 16 $M\,a^2/\Delta t$ gezeigt (siehe auch Abb. 8 in (1)). Danach würde in der Formel [3a] z. B. an die Stelle des Faktors 8 der Faktor 16 oder 32 treten können. Wir haben ferner bei der Ableitung dieser Formel davon Gebrauch gemacht, daß in der Reaktionsgleichung des Silbernitrats mit dem Kaliumbichromat das Molekül des ersteren doppelt auftritt. Für den Umkehrprozeß, bei dem das Kaliumbichromat in das Gel, welches das Silbernitrat enthält, hineindiffundiert, gilt aber die gleiche chemische Formel, obwohl jetzt das Molekül des Kaliumbichromats offenbar nur einfach auftritt. Hier liegen Unstimmigkeiten um den Faktor 2 vor, die wir nicht klären können, da wir eben nicht wissen, ob die chemischen Reaktionsgleichungen bei ganz verschiedenen Konzentrationen richtig geschrieben worden sind, d. h. ob alle ihre Glieder noch mit ganzzahligen Faktoren multipliziert werden müssen oder nicht.

Die Überlegung, die uns zur Formel [3a] für rhythmische chemische Reaktionen geführt hat, scheint bei näherer Betrachtung eine Aussage über die Zuordnung der Materiewelle zu den diffundierenden Teilchen zu machen. Sie besagt offenbar, daß das

Teilchen Mittelpunkt eines Materiewellensystems ist, von dem es so umgeben ist, daß es sich gleichsam im Schwingungsbauch einer stehenden Welle befindet, und daß ferner Reaktionen zwischen verschiedenen Teilchen vorzugsweise dann stattfinden, wenn sich die Amplituden der sich durchdringenden Wellenzüge jeweils zu einem relativen Maximum zusammensetzen lassen. Die quantitative Formulierung solcher Aussagen soll aber erst in einer späteren Arbeit gegeben werden, wenn einige neue Experimente ausgeführt worden sind.

Wenn man fragt, woher es kommt, daß die durch die Formel [3a] beschriebenen Phänomene bei künstlich angestellten Experimenten, bei denen Diffusionen mit chemischen Reaktionen auftreten, nicht viel häufiger sichtbar werden, als es der Fall ist, so kann darauf folgendes geantwortet werden: Legt man die Materiewellenformel [1] mit der 1. Hypothese aus, so pflegen die meisten Reaktionen in der Chemie mit so großen Geschwindigkeiten abzulaufen, daß die Materiewellenlängen viel zu klein sind, um aufzufallen, und überdies durch makroskopische Strömungen völlig überdeckt werden. Laufen die Vorgänge allzu langsam ab, so überschreiten die Materiewellenlängen die Abmessungen der Präparate. Das zwischen diesen Extremen liegende Gebiet der Wellenlängen von etwa 10^{-2} bis 10^{0} cm ist verhältnismäßig schmal. Von den in Frage kommenden Diffusionen werden aber wiederum nur diejenigen ein rhythmisches Bild geben, die zu Reaktionen mit unlöslichen ortsfesten Niederschlägen und keinen anderen diese Niederschläge störenden Reaktionskomponenten führen.

Es ist bekannt, daß man in der Physik von dem Teilchen- und dem Wellenbild der Materie spricht. Die bisher übliche Darstellung aller rhythmischen Erscheinungen geht davon aus, daß die Zonenbildungen nur auf spezifische Eigenschaften der jeweils beteiligten Stoffe und Reaktionen zurückzuführen sind, also insbesondere auf Übersättigungen, auf Koagulationen, auf Keimbildungen usw. Auf Grund dieser Effekte erfolgt auch die Einordnung der Zonenbildungen in die Kolloidchemie. Mit einer solchen Darstellung wird aber immer nur die korpuskulare Seite der Erscheinungen beschrieben. Eine rechnerische Erfassung der Rhythmen ist mit Hilfe dieser Begriffe nicht möglich. Nach unserer Darstellung sind die Rhythmen aber Ausdruck des Wellenbildes der Materie. Diese Seite darf nicht übersehen werden, denn sie enthält das übergeordnete Prinzip, für welches die Übersättigung, Kolloidbildung, Kristallisation usw. nur als Indikator, nicht aber als eigentliche und alleinige Ursache dient. Dafür sei noch ein Beispiel gegeben. Es ist bekannt, daß Ostwald (8) das Auftreten sehr starker Übersättigungen als bestimmende Ursache für das Entstehen Liesegangscher Ringe angesehen hat. Nun ist zuerst von Hatschek (9) gezeigt worden, daß das Hineinbringen von Keimen den Ablauf der Entwicklung der Liesegangschen Ringe nicht verhindert. Damit ist gezeigt worden, daß die Ostwaldsche Übersättigungstheorie nicht recht stichhaltig ist. Nach der Darstellung, die wir in dieser Abhandlung gegeben haben, kommt es aber im Grunde weder auf die Übersättigung noch die Beeinflussung durch Keimbildung an, sondern darauf, daß das Wellenbild der Materie makroskopisch sichtbar wird. Die Übersättigung ist nur ein sehr geeigneter Indikator. Der Versuch, sie durch Keime zu verhindern, kann daher am Ablauf der Erscheinung prinzipiell nichts ändern, höchstens die Güte des Bildes beeinträchtigen.

Der Gedanke, die rhythmischen chemischen Reaktionen in einen Zusammenhang mit der Materiewellengleichung [1] zu bringen, wurde zuerst von Michaleff, Nikiforoff und Schemjakin (10) geäußert, ohne indes in der veröffentlichten Form zu befriedigen. Dann wurde das Problem von Christiansen und Inger Wulff (11) in einer theoretischen Arbeit wieder aufgenommen. Die von diesen Autoren angekündigte Experimentalarbeit ist aber leider nicht erschienen. Der Irrtum der theoretischen Arbeit liegt nach Ansicht des Verfassers darin, daß für m die Masse der Teilchen der ausgefällten Substanz eingesetzt wird und gesagt wird, daß diese Masse zu den Teilchen gehöre, deren Bewegung beobachtet würde. Das kann aber nicht zutreffen, denn die Ausfällung bedeutet den Stillstand der Bewegung; zu stillstehenden Teilchen aber gehört eine unendlich große Materiewellenlänge. Die Anwendung der Schrödinger-Gleichung auf das gleiche Problem durch diese Autoren führte ferner zu Folgerungen über die Anzahl der überhaupt auftretenden Liesegangschen Ringe, die mit der Erfahrung nicht übereinstimmten, wie von K. Neumann und V. Costeanu (12) gezeigt wurde. Die Untersuchungen in dieser Abhandlung und

den drei vorhergehenden Arbeiten (1, 2, 3) wurden übrigens ohne Kenntnis der Arbeiten von Michaleff und Christiansen und ihren Mitarbeitern begonnen.

7. *Betrachtungen über die biologischen Konsequenzen der Experimente über Zonenbildungen*

Unabhängig davon, wie man zu der Anwendung der beiden im 2. Abschnitt genannten Hypothesen auf die Materiewellengleichung von L. de Broglie stehen mag, erfordert der experimentelle Befund deswegen besondere Beachtung, weil er für die Biologie zu überraschenden Konsequenzen führt. Die große Ähnlichkeit zwischen den Liesegangschen Ringen und verwandten Beobachtungen einerseits und einer Reihe von entwicklungsmechanischen Erscheinungen in der Anatomie der Pflanzen andererseits beschäftigt die Biologen schon seit langem. Da in beiden Fällen die Zonenbildungen nur bei langsamen Diffusionsprozessen auftreten, sucht man nach dem Vorgang von R. E. Liesegang nach einer gemeinsamen Ursache. In der Monographie von E. Küster „Über Zonenbildung in kolloiden Medien", welche als 1. Heft der „Beiträge zur entwicklungsmechanischen Anatomie der Pflanzen" erschienen ist (13), findet sich eine eingehende Darstellung der Bemühungen, die rhythmischen Strukturen biologischer Gewebe durch die Experimente nach Art der Liesegangschen Ringe kausal verständlich zu machen. Als Ergebnis aller Überlegungen findet sich sowohl hier wie auch in den neuesten Lehrbüchern der Botanik aber immer wieder der Schluß, daß zur Erklärung der Strukturen ein „äußerer Rhythmus", der durch die Außenwelt und ihre periodischen Veränderungen geprägt wird, nicht ausreicht, vielmehr ein „innerer Rhythmus", auch „autonome Periodizität" genannt, mitbestimmend ist. Worin aber dieser innere Rhythmus besteht, bleibt rätselhaft. Einige Forscher glauben ihn auf bestimmte Wirkstoffe im Innern der Pflanzen zurückführen zu müssen.

Durch unsere Untersuchungen ist nun gezeigt worden, daß bei den rhythmischen Zonenbildungen das Plancksche Wirkungsquantum „makroskopisch sichtbar" wird. Die korpuskulare Betrachtung dieser Vorgänge ist zwar zum Verständnis notwendig, aber nicht hinreichend. Erst mit Hilfe des Wellenbildes der Materie wird die Beschreibung vollständig. Wenn wir dieses Ergebnis versuchsweise auf biologische Objekte übertragen, so kommen wir nicht nur zu der Vermutung, daß der Unterschied zwischen äußerem und innerem Rhythmus in großen Zügen mit dem Unterschied zwischen Teilchen- und Wellenbild der Materie parallel geht, sondern sehen auch Wege zu einer quantitativen Aussage über Ursache und Größe von rhythmischen Strukturen.

Die Bestimmungsstücke a und Δt sind verhältnismäßig leicht zu ermitteln. Der richtige Ansatz für das Molekulargewicht M begegnet aber außerordentlichen Schwierigkeiten, nicht nur weil wir die Moleküle nicht unmittelbar beobachten können, sondern weil es keine biologisch-chemischen Untersuchungen gibt, die die Bestimmung ihrer Massen und Bewegungen in einem biologischen Objekt ohne Störung gestatten. Wenn es der Verfasser trotzdem wagt, im folgenden ein konkretes Beispiel durchzurechnen und dabei sehr bestimmte Aussagen über M zu verwerten, so geschieht es deshalb, weil ihm diese nicht so abwegig zu sein scheinen und weil sie auf die richtige Größenordnung von $h \cdot N_L$ führen. Es sei aber nicht bestritten, daß man ernste Vorbehalte machen kann.

Die beiden wichtigsten und beherrschenden periodischen Strukturen der Botanik, deren äußerer Rhythmus einwandfrei zu erkennen ist, sind das Dickenwachstum der Bäume, kenntlich an ihren Jahresringen, und das Längenwachstum der Bäume, kenntlich an ihrer Etagenstruktur. Die beiden Substanzen, deren Moleküle Wachstum und Holzbildung bestimmen, sind das Wasser und die Zellulose. Ihre Molekulargewichte müssen in die erweiterte Materiewellengleichung eingehen. Sowohl der Rhythmus des Dickenwachstums wie gleichzeitig der des Längenwachstums ist bei der Fichte (picea excelsa) und der ihr nahe verwandten Tanne so einfach und deutlich ausgeprägt, daß sie zur näheren Erläuterung der oben skizzierten Überlegungen geeignet erscheint.

Der Querschnitt durch den Stamm einer Fichte ist wie bei anderen Bäumen durch das konzentrische System der Jahresringe gekennzeichnet. Abb. 3 zeigt einen Sektor eines solchen Schnittes. Die Jahresringe R_i entsprechen den Zonen in unseren obigen Darlegungen. Man unterscheidet bei ihnen Frühholz f_i und Spätholz s_i. Die Bildung der einzelnen Zonen beginnt im Mai mit dem Frühholz und schließt im August mit

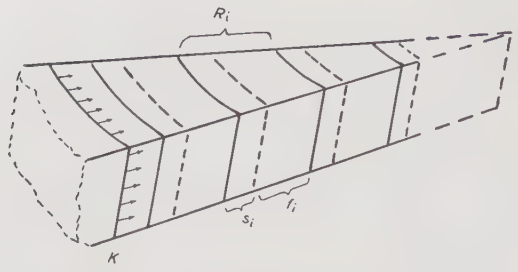


Abb. 3. Schema des Aufbaues der Jahresringe eines Baumes

dem Spätholz ab. Die Entstehungszeit der einzelnen Zonen dauert im Mittel

$$\Delta t \approx 3 \text{ Monate} \approx 8 \cdot 10^6 \text{ sec.}$$

Das Spätholz ist fester und dunkler als das Frühholz, daher sind die Jahresringe auch so deutlich zu sehen. Der Übergang vom einen zum anderen geht aber nicht plötzlich, sondern allmählich vor sich.

Das jährliche Dickenwachstum der Ringe erfolgt aus dem Kambium K heraus. Die Zuführung der Zellulose-Baustoffe zum Kambium geschieht senkrecht zum Baumquerschnitt durch die kolloiden Baumsäfte. Wichtig ist im Sinne der 1. Hypothese des 2. Abschnitts, daß im Kambium bei der Zellteilung eine radiale Bewegungskomponente besteht. Da diese Bewegung im wesentlichen einseitig nach innen gerichtet ist, entspricht sie der rhythmischen Kristallisation ohne Überdeckungen und erfordert die Anwendung der Gleichung [2b]. Da aber die Bedingungen für die äußere Gestaltung der Zonen hier günstiger liegen als dort, kann das Zeichen > fortgelassen werden.

Man kann sich den Versuch mit den Liesegangschen Ringen so ausgeführt denken, daß der auf die Gelatine aufgesetzte Tropfen nur so viel Substanz enthält, daß gerade eine einzige Zone entsteht. Dann kann man eine Weile warten und wieder einen Tropfen aufsetzen und mit ihm eine weitere Zone erzeugen usw. Bei rhythmischen Kristallisationen ohne Überdeckungen ist der entsprechende Versuch schon wesentlich schwieriger auszuführen. Aber bei geeigneter Versuchsanordnung doch denkbar.

Im biologischen Falle prägt der äußere Rhythmus des jahreszeitlichen Wechsels die Zahl der Rhythmen im Laufe der Jahre. In der Zonenbreite a und in der zugehörigen Entstehungszeit Δt muß sich dann aber der von den Biologen angenommene innere Rhythmus, von dem wir oben sprachen, bemerkbar machen. Der Baum kann im allgemeinen nur so viel Substanz und treibende Energie zur Verfügung stellen, daß wenigstens eine einzige wellenmechanisch mögliche Zone entsteht. Eine nähere Diskussion dieses Wechselspiels wollen wir hier nicht durchführen.

Bei der Bestimmung der Zonenbreite a hat der Verfasser durch eigene Messungen an einer jungen Fichte einen Mittelwert von 0,2 cm gefunden. Um aber dafür einen aus vielen Messungen gesicherten Mittelwert zu haben, wurde auf eine Abhandlung von H. Müller-Stoll in den Bibliotheca Botanica (14) zurückgegriffen. In dieser Abhandlung finden sich für 16 Fichten (aus den Beskiden) eines mittleren Alters von 138 Jahren jeweils die mittleren Jahrringbreiten angegeben. Aus sämtlichen Angaben ist dann ein Mittelwert von $\bar{a} = 0{,}23$ Zentimeter berechnet worden, den wir hier zugrunde legen wollen.

Es bleibt schließlich nur noch eine Diskussion des wirksamen Molekulargewichts M der Zellulose übrig. Dieses Molekulargewicht dürfte ebenso wie die mittlere Jahrringbreite von dem Alter der Bäume etwas abhängig sein und wohl auch mit der Ausbildung der Jahresringe vom Frühholz zum Spätholz sich etwas verändern. Wir legen unseren Betrachtungen die Angaben von J. Hengstenberg über das Molekulargewicht der Holo-Zellulose von Fichte in (15) zugrunde und setzen daher einen mittleren Wert von $M \approx 400\,000$ an. Dieser Wert geht auf eine Arbeit von N. Gralén zurück. Die Angaben von K. H. Meyer und H. Mark in (16) und von H. Staudinger in (17) führen in die gleiche Größenordnung.

Das Makromolekül der Zellulose setzt sich bekanntlich aus Zellobiosen bzw. Glukosen durch kettenförmige Verknüpfung zusammen. Das Molekulargewicht richtet sich dann nach dem Polymerisationsgrad. Das Molekulargewicht des vom Kambium her aufgebauten Holzes wird nun bei nachträglicher Analyse in der angegebenen Größenordnung gefunden. Daher liegt keine Veranlassung vor, die bei den rhythmischen Kristallisationen gemachten Beobachtungen hier nicht zu übertragen.

Fassen wir unsere Überlegungen zusammen, so steht jetzt die Frage zur Beantwortung, ob für die Jahresringe unserer Fichte wenigstens der Größenordnung nach die Formel gilt:

$$2\,M\frac{a^2}{\Delta t} \approx h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3}\ \text{erg} \cdot \text{sec}. \quad [2c]$$

Durch Einsetzen der angegebenen Zahlen erhalten wir:

$$2 \cdot 4 \cdot 10^5 \cdot \frac{5{,}3 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^6} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{erg} \cdot \text{sec}.$$

Auch wenn wir für diesen Wert eine Unsicherheit von $\pm$ 100 % zulassen, ist die Übereinstimmung mit dem idealen Wert angesichts der Schwierigkeiten biologischer Objekte nach Ansicht des Verfassers ausreichend, um erkennen zu lassen, daß die Jahresringe der Bäume die fundamentale Größe des Planckschen Wirkungsquantums offenbaren.

Wir können diese biologische Prüfung der Formel [2b] bzw. [2c] auch so vornehmen, daß wir nach dem Molekulargewicht M des aufbauenden Stoffes fragen. Für dieses folgt aus [2b]:

$$M = \frac{h \cdot N_L}{2} \cdot \frac{\Delta t}{a^2} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\Delta t}{a^2} \quad [5]$$

Diese Formel erweckt die Hoffnung, daß man das Molekulargewicht von Makromolekülen, in unserem Falle von Zellulosen, bestimmen kann, ohne einen chemischen Eingriff in die Substanz selbst vorzunehmen. Da sich das Molekulargewicht der Zellulose als das Produkt aus dem Polymerisationsgrad und dem Molekulargewicht der Glukose ansehen läßt, könnte der Polymerisationsgrad gemäß Formel [5] an verschiedenen Stellen eines biologischen Objektes bestimmt werden. Die Zuverlässigkeit einer solchen Bestimmung kann aber nur durch sorgfältige chemische Analysen sichergestellt werden.

Wir behandeln nunmehr das Längenwachstum einer Fichte und betrachten einen Baum mittleren Alters. Seine Etagenstruktur wird durch das Schema der Abb. 4

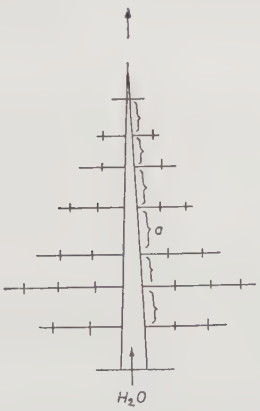


Abb. 4. Schema des Etagenwachstums einer Fichte

wiedergegeben. Die Verzweigungen der Äste sind durch kurze Striche in der Zeichenebene angedeutet worden. Der Baum wächst nicht kontinuierlich in die Höhe, sondern in ähnlicher Weise wie die Jahresringe nach einem äußeren Rhythmus, der durch die Jahre bestimmt wird, und einem inneren Rhythmus, der sich in der Zeitspanne, in welcher dieses innerhalb eines Jahres geschieht, offenbart. In der korpuskularen Betrachtungsweise wird das Wachstum von der Diffusionsbewegung des Wassers im Stamm bestimmt. Diese erfolgt vorzugsweise durch die Saugwirkung der Blätter infolge ihrer Transpiration von Zelle zu Zelle senkrecht nach oben. Derjenige Teil des Wassers, der in die praktisch senkrecht zum Stamm stehenden Äste übergeht, hat dabei in der Wachstumsrichtung keine Komponenten mehr.

Die Etagenhöhe, kenntlich an der quirlständigen Anordnung der Äste, beträgt nach den Beobachtungen des Verfassers bei Fichten mittleren Alters $a \approx 30$ cm. Der Wert von a schwankt stark, so daß es zweckmäßig ist, diesen Mittelwert aus einer großen Anzahl von Etagen zu entnehmen. Die zugehörige Entwicklungszeit entspricht ungefähr der Bildungszeit der Jahresringe und sei daher mit $\Delta t = 8 \cdot 10^6$ sec angesetzt. Das Molekulargewicht des Wassers ist $M = 18$. Wir haben auch in diesem Falle die Formel [2b] bzw. [2c] anzuwenden, weil ein einseitig gerichteter Diffusionsstrom vorliegt, und erhalten

$$2\,M\frac{a^2}{\Delta t} = h \cdot N_L \approx 2 \cdot 18 \cdot \frac{30^2}{8 \cdot 10^6} = 4{,}05 \cdot 10^{-3}\ \text{erg sec}.$$

Messungen und Beobachtungen, die der Verfasser an kleineren, etwa 10 Jahre alten Fichten vorgenommen hat, ergaben Etagen von $a \approx 20$ cm Höhe und Wachstumsdauern von $\Delta t \approx 4 \cdot 10^6$ sec. Daraus würde folgen

$$2\,M\frac{a^2}{\Delta t} = 2 \cdot 18 \cdot \frac{20^2}{4 \cdot 10^6} = 3{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{erg sec}.$$

Wenn man auch in diesem Falle dem Ergebnis eine Schwankungsbreite von $\pm$ 100 Prozent zugesteht, so ergibt sich doch, daß auch die Etagenstruktur dieses Baumes durch die fundamentale Größe des Wirkungsquantums bestimmt wird.

Die Darlegungen dieses 7. Abschnitts der Abhandlung sollen nur in ganz groben Umrissen und mit allen Vorbehalten andeuten, zu welchen biologischen Folgerungen die im 2. Abschnitt skizzierte Theorie führen kann. Die Besprechung von Ein-

zelheiten, z. B. über die Verzweigung der Äste eines Baumes und über die rhythmische Feinstruktur im Aufbau des Holzes, muß einer morphologischen Abhandlung, die an anderer Stelle erscheinen soll, vorbehalten bleiben.

8. Zusammenfassung

In drei Arbeiten (1, 2, 3) über rhythmische chemische Reaktionen (Liesegangsche Ringe) und über rhythmische Kristallisationen ist experimentell gezeigt worden, daß das Wirkungsquantum die quantitative Seite dieser Erscheinungen bestimmt. In der vorliegenden Abhandlung werden jene Überlegungen mitgeteilt, die die Veranlassung zu den Experimenten gegeben haben. Diese Überlegungen, die nicht in die Form einer mathematisch strengen Theorie gekleidet sind, gehen von der Materiewellengleichung von L. de Broglie aus und stellen die Frage an die Spitze, ob der Nachweis von Materiewellen im Bereiche makroskopischer Wellenlängen nicht auch anders geführt werden kann und geführt werden muß als mit Hilfe von Beugungsversuchen. Die Möglichkeit eines solchen andersartigen Nachweises scheint zu bestehen. Man muß dazu einmal annehmen, daß sich die Materiewellengleichung auf Diffusionsvorgänge anwenden läßt, bei denen diffundierende Teilchen sich so bewegen, als ob sie auf geradem Wege mit einer bestimmten Geschwindigkeit von einer Anfangsstellung zu einer Endstellung liefen. Zum anderen muß man nach Erscheinungen suchen, die bei stehenden Wellen aller Art aufzutreten pflegen und sich in Koagulationen, chemischen Reaktionen, Übersättigungen usw. auszudrücken pflegen. Die Anwendung dieser Hypothesen auf die Materiewellengleichung führt zu der Formulierung, daß bestimmte Vielfache des Produktes aus dem Molekulargewicht des Stoffes, der Breite der Rhythmen und ihrer Bildungsgeschwindigkeit dem Produkt aus Wirkungsquantum und Loschmidtscher Zahl gleich sein müssen. Diese Aussagen sind in den eingangs genannten Experimentalarbeiten geprüft und hinreichend bestätigt worden.

Zwischen den rhythmischen Erscheinungen der Kolloidchemie und ähnlichen morphologischen Erscheinungen in der Biologie gibt es so viele Parallelen, daß man schon immer nach einer gemeinsamen Ursache gesucht hat. Die vorliegende Abhandlung sieht diese Ursache darin, daß es zur vollständigen Beschreibung biologischen Geschehens nicht ausreicht, nur die korpuskulare Seite zu betrachten, sondern daß man auch hier das Wellenbild der Materie zur Erklärung heranziehen muß. Es wird dargelegt, daß das Wirkungsquantum nicht nur eine Größe der Mikrophysik ist, sondern auch die makroskopischen Naturerscheinungen sichtbar beherrscht. Als Beispiel dafür wird an Hand der aufgestellten Formeln und mit gewissen Vorbehalten der ungefähre Wert des Wirkungsquantums aus der Jahresringfolge und dem Etagenwachstum von picea excelsa ermittelt.

Literatur

1) Schaaffs, W., Kolloid-Z. **128**, 92—99 (1952).
2) Schaaffs, W., Kolloid-Z. **133**, 65—69 (1953).
3) Schaaffs, W., Kolloid-Z. **137**, 12 (1954).
4) de Broglie, L., Matière et lumière, deutsche Übersetzung: Licht und Materie (Hamburg 1944), darin der Abschnitt „Die Wellenmechanik und ihre Auslegungen", S. 161—172.
5) de Broglie, L., La Physique Quantique Resterat Elle Indéterministe? (Paris 1953), 111 S.
6) Jánossy, L., Ann. Phys. (6) **11**, 323—361 (1953).
7) Renninger, M., Phys. Verh. **4**, 86 (1953).
8) Ostwald, W., Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl., S. 778—784 (Leipzig 1899).
9) Hatschek, E., Kolloid-Z. **10**, 124—126 (1912); Kolloid-Z. **14**, 115—122 (1914).
10) Michaleff, P., Nikiforoff, W. und Schemjakin, F. M., Kolloid-Z. **66**, 197—200 (1934).
11) Christiansen, J. A. und Inger Wulff, Z. phys. Chemie (B) **26**, 187—194 (1934).
12) Neumann, K. und Costeanu, V., Kolloid-Z. **84**, 130—138 (1938).
13) Küster, E., Über Zonenbildung in kolloiden Medien (Jena, 1. Aufl. 1913, 2. Aufl. 1931).
Es ist zweckmäßig, beide Auflagen zum Studium der Zonenbildungen heranzuziehen.
14) Müller-Stoll, H., Bibliotheca Botanica, Heft 122 (Stuttgart 1951).
15) Hengstenberg, J., in Kap. VIII, Tab. VIII, 4 des Bandes „Das Makromolekül in Lösungen". Aus Die Physik der Hochpolymeren Band II, herausgegeben von H. A. Stuart (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953).
16) Meyer, K. H. und Mark, H., Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).
17) Staudinger, H., Organische Kolloidchemie (1950).

Aus dem Labor „Hochpolymere" am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Ein Beitrag zur Kaltverstreckung der Hochpolymeren*)

Von K. Jäckel

Mit 29 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1954)

Inhaltsübersicht

I. Einleitung

II. Das phänomenologische Erscheinungsbild

III. Der Mechanismus

IV. Einordnung der Kaltverstreckung in das allgemeine Zug Dehnungsverhalten

V. Weitere experimentelle Ergebnisse

VI. Experimentelles

a) Proben
b) Zug-Dehnungsmessung
c) Zeit-Dehnungsmessung
d) Messung der Umwandlungswärme
e) Bestimmung der spezifischen Wärme
f) Dichtemessungen
g) Bestimmung der Probendimensionen
h) Doppelbrechungsmessungen
i) Schlierenaufnahmen

Zusammenfassung

*) Angenommen als Inaugural-Dissertation bei der Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn (D 4).

I. Einleitung

a) Problemstellung

Unter geeigneten Voraussetzungen führt die Zugbeanspruchung bei gewissen hochpolymeren Substanzen zu Verformungserscheinungen, die als Kaltverstreckung bezeichnet werden. Diese Verformungsart spielt bei der mechanischen Veredlung von Fasern, Borsten, Bändern eine Rolle. Kaltverstreckbare hochpolymere Substanzen wie Polyamide, Polyester, gewisse Polyvinylabkömmlinge usw. zeigen während der Verstreckung unterhalb des Erweichungsintervalles mehr oder weniger gut ausgeprägte Einschnürungen des Probenquerschnittes, Fließzonen, durch die die verstreckten Anteile von dem noch unverstreckten Material getrennt sind.

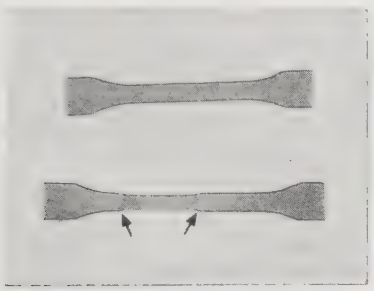


Abb. 1. Unverstreckte Polyvinylchloridprobe oben. Teilweise kaltverstreckte Polyvinylchloridprobe, unten

Bei Fortfall der Zugkraft bleibt der gerade erreichte Verformungszustand der Probe erhalten. Während des Dehnungsvorganges wächst der verstreckte Bereich auf Kosten des unverstreckten aus der Fließzone heraus, bis die Probe schließlich vollständig in den verstreckten Zustand überführt worden ist. In der Technik wird der Vorgang kontinuierlich als einseitiger Abzug aus einer Fließstelle heraus realisiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den physikalischen Mechanismus dieser Kaltverstreckung von allgemeinen Gesichtspunkten aus aufzuklären und diese Verstreckungsart in das allgemeine Zug-Dehnungsverhalten der Hochpolymeren einzuordnen.

Da es sich um die Untersuchung eines physikalischen Vorganges handelt, könnte als Versuchssubstanz für die experimentelle Untersuchung grundsätzlich jeder kaltverstreckbare hochpolymere Stoff dienen. Aus experimentellen Gründen, z. B. wegen der günstigen Temperaturlage des Kaltverstreckungsbereiches und der relativ niedrigen maximalen Dehnung, wurde das in Folienform vorhandene nachchlorierte Polyvinylchlorid untersucht (siehe VI). Mit Parallelexperimenten an verschiedenen anderen kaltverstreckbaren Substanzen wurde die weitgehende Unabhängigkeit des gewonnenen physikalischen Bildes der Kaltverstreckung von der speziellen chemischen Konstitution nachgeprüft.

b) Historisches

Der Begriff Kaltverstreckung ist offenbar aus der Metallkunde übernommen worden. Für Hochpolymere wird er wohl zuerst bei Wallace, H. C. Carothers und J. W. Hill (1) angewandt. Durch die zunehmende Bedeutung der synthetischen Fasern bedingt, finden sich seit dieser Zeit eine Anzahl von Arbeiten, die sich mit diesem Phänomen befassen. Allerdings ist die Zahl der Veröffentlichungen, die die Kaltverstreckung von der physikalischen Seite aus diskutieren, gering.

Die Mehrzahl der Autoren beschreibt den Ablauf des Vorganges makroskopisch und bringt die aufgenommenen Zug-Dehnungsdiagramme mit spezifischen Eigenschaften des Materials, insbesondere mit seiner chemischen Konstitution, in Verbindung. So wurde die Kaltverstreckung, außer im Hinblick auf die Konstitution der untersuchten Substanz, hinsichtlich partieller Kristallisation, Änderung des Orientierungszustandes, des Einflusses von Molekulargewicht, von Weichmachern usw. diskutiert. Auch im Rahmen von allgemeinen Untersuchungen des Zug-Dehnungsverhaltens technisch interessierender, hochpolymerer Stoffe wird schon hier und da am Rande auf die Kaltverstreckung hingewiesen. Versuche, das „kalte Fließen" spezieller makromolekularer Verbindungen mathematisch zu erfassen, finden sich bei C. Andrade (2) und S. E. Sheppard, E. K. Carver, S. S. Sweat (3).

Allen diesen Versuchen konnte vielleicht deshalb kein endgültiger Erfolg zur Erklärung des Kaltverstreckungsmechanismus beschieden sein, weil sie unter zu speziellen Voraussetzungen in chemischer und physikalischer Hinsicht stets nur einen Teil des Phänomens erfaßten. So wichtig diese Einzelbeiträge sind, so wenig haben sie trotz der in letzter Zeit sich mehrenden Veröffentlichungen zur endgültigen Klärung führen können. Das gilt selbst für die wertvollen Beiträge von C. W. Bunn und T. Alcock (4), R. Brill (5), J. Fankuchen und H. Mark (6) (sämtlich Röntgenuntersuchungen), H. S. Taylor (7) und W. M. D. Bryant (8) (letztere beide Strukturdiskussion).

Ein hinreichend allgemeiner Ausgangspunkt für eine Theorie der Kaltverstrekkung, völlig unspezifisch insbesondere hinsichtlich der chemischen Konstitution, ist offenbar die Diskussion des Überganges von Unverstreckt in Verstreckt als Zustandsänderung im erweiterten Sinne. (Dynamische Zustandsgleichung.)

Die vorliegenden Betrachtungen gingen von einer derartigen Diskussion der Kalt-

verstreckung als Zustandsänderung aus [F. H. Müller, (9, 10)], die seinerzeit zu einer gewissen phänomenologischen Fassung geführt hatte. Eine endgültige Formulierung der Kaltverstreckung müßte auf der Theorie der irreversiblen Prozesse basieren. In strenger Form liegt die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse heute erst für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht vor. Daher sind für eine mathematische Formulierung der Kaltverstreckung die Voraussetzungen noch nicht gegeben. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb auf die mathematische Formulierung der gewonnenen Erkenntnisse zunächst noch verzichtet und aus den experimentellen Erfahrungen ein anschauliches Bild des physikalischen Mechanismus entwickelt.

II. Das phänomenologische Erscheinungsbild der Kaltverstreckung

a) Der makroskopische Ablauf

Es gibt eine Reihe linearer hochpolymerer Substanzen, die unterhalb der Erweichungstemperatur über die Elastizitätsgrenze hinaus ohne Bruch verformbar sind. Diese werden als kaltverstreckbar bezeichnet. Dehnt man eine Probe aus solchem Material z. B. in Form eines Bandes unterhalb des Transformationsintervalles (experimentelle Einzelheiten siehe VI), so treten nacheinander folgende Veränderungen auf: Zunächst findet eine gleichmäßige Dehnung der ganzen Probe statt. Dann schnürt sie sich plötzlich an einer Stelle ein (in der angelsächsischen Literatur mit „neck" bezeichnet). Diese Einschnürung verlängert sich mit fortschreitender Dehnung zunehmend. Zwischen den beiden Einschnürungsgrenzen — den Fließzonen — unterscheidet sich die Probe in ihrem Aussehen deutlich von dem ursprünglichen Material bzw. dem außerhalb der Grenzen befindlichen Teil. Sie kann klar durchsichtig geworden sein, mit einem deutlich größeren Brechungsvermögen, oder auch eine gewisse Opazität zeigen. Der Übergang vom unverstreckten Teil zum verstreckten, also dem innerhalb der Einschnürung befindlichen, ist mehr oder weniger abrupt. Teilweise beobachtet man eine sehr scharfe Trennlinie (Abb. 2).

Bei fortgesetzter Dehnung wandern die beiden Fließzonen immer weiter ins unverstreckte Material hinein. Der verstreckte Probenanteil mit dem kleineren Querschnitt

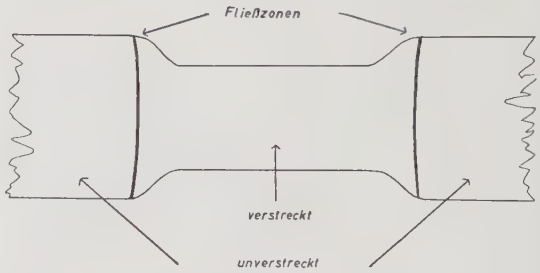


Abb. 2. Schematische Darstellung einer teilweise kaltverstreckten Probe

wächst also ständig auf Kosten des unverstreckten. Sind die Fließzonen an den Probenenden angelangt, so liegt die Probe wieder nur mit einheitlichem Querschnitt vor. Das Band läßt sich noch etwas weiterdehnen, bis es reißt. Bei Unterbrechung des Verformungsvorganges und gleichzeitiger Entlastung der Probe bleibt bis auf den rein elastischen Anteil der jeweils erreichte Verformungszustand des Bandes erhalten, auch dann, wenn unverstrecktes und verstrecktes Material nebeneinander vorliegen.

b) Das Zug-Dehnungsdiagramm

Charakteristisch für die Kaltverstrekkung ist das Zug-Dehnungs-Diagramm. Erfolgt die Verformung mit konstanter Zuggeschwindigkeit und wird die Zugkraft registriert, so ergeben sich Zug-Dehnungs-Kurven vom Typ Abb. 3.

Es lassen sich vier deutlich voneinander getrennte Bereiche unterscheiden.

1. Der Hookesche Bereich (*0* bis *1*).
2. Das Zugkraftmaximum (Yield point, shoulder) (*1* bis *3*).
3. Ein Bereich konstanter Zugkraft (*3* bis *4*).
4. Ein erneuter Zugkraftanstieg bis zum Bruch (*4* bis *5*).

Die Zugkraft steigt zunächst streng proportional der Verlängerung (*0* bis *1*) an. Das Material verhält sich ideal elastisch, wie sich durch Entlasten der Probe innerhalb dieses Bereiches nachprüfen läßt. Anschließend durchläuft die Kurve ein Maximum (*1* bis *3*). Die erste Andeutung einer Einschnürung der Probe tritt unmittelbar nach Überschreiten des Maximums (*2*) auf. Es folgt der Bereich konstanter Zugkraft (*3* bis *4*), innerhalb dessen die Fließzonen über die Probenlänge wandern. Haben sie schließlich die Enden erreicht, dann be-

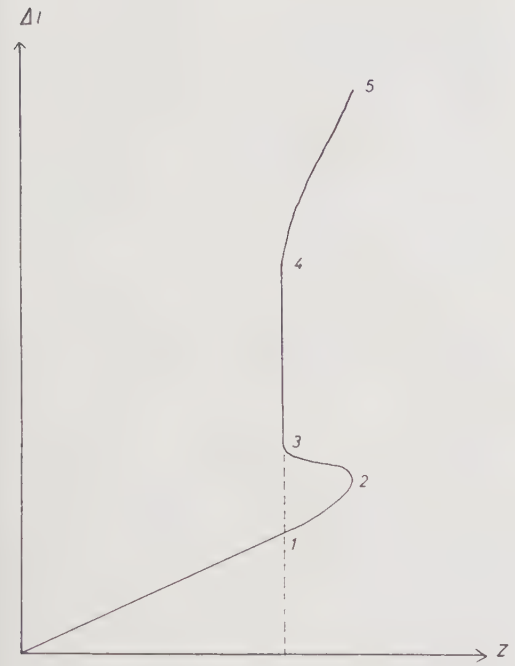


Abb. 3. Schematische Zugdehnungskurve bei Kaltverstreckung mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit

ginnt die Zugkraft erneut zu steigen, bis das Band reißt.

Der Endpunkt der Hookeschen Proportionalität (*1*) und der Bereich konstanter Zugkraft (*3* bis *4*) liegen in allen experimentell geprüften Fällen bei demselben Wert der Zugkraft.

Dieser typische Kurvenverlauf bei der Kaltverstreckung mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit tritt in den experimentell ermittelten Kurven manchmal nicht so deutlich ausgeprägt auf. Oft erfolgt das Wiederansteigen der Zugkraft zu Beginn der Weiterverstreckung recht verschmiert. Die experimentellen Zug-Dehnungskurven im Abschnitt V, Abb. 21 bis 29 weisen zwar deutlich die charakteristischen Zugkraftmaxima auf, haben aber in fast allen Fällen kein definiertes Ende des Bereiches konstanter Zugkraft. Das liegt an der zur Untersuchung verwendeten profilierten Probenform (Abb. 1). Haben die Fließzonen nämlich die Enden des parallelen Mittelteiles erreicht, dann bleiben sie nicht stehen, sondern dringen allmählich entsprechend der nunmehr langsam ansteigenden Zugkraft in die geschweiften Übergangsteile vor. Dadurch ist der Bereich der konstanten Zugkraft nicht definiert beendet. Die Zug-Dehnungskurve beginnt allmählich, statt mit einen Knick, anzusteigen.

Versuche mit parallelen Proben dagegen, die also nur einen Querschnitt aufweisen, ergeben immer das scharfe Wiederansteigen der Zugkraft, wenn die Fließzonen das Band durchlaufen haben. (Siehe z. B. Lit. (10), Abb. 3.) Leider bietet die parallele Probenform einige Nachteile für die experimentelle Untersuchung, besonders dann, wenn der Anlaufvorgang genau erfaßt werden soll. Daher wurde die allgemein übliche und in der Materialprüfung vorgeschriebene Profilform verwendet. Die Zug-Dehnungskurven können außerdem durch Sondererscheinungen vom normalen Habitus abweichen; z. B. durch Auftreten mehrerer Fließzonen usw. Darüber wird weiter unten berichtet.

Wird unter gleichen Voraussetzungen gleiches Material in einem größeren Temperaturbereich bis zu Temperaturen oberhalb des Erweichungsintervalles kaltverstreckt, so zeigt sich:

1. Die typische Form der Zug-Dehnungskurven mit einem Zugkraftmaximum bleibt bis zum Erweichungsintervall erhalten. Oberhalb der Erweichungstemp. gehen sie in die bekannten S-förmigen Kurven über. Der Bereich der rein elastischen Verformung (Hookesche Gerade) wird mit zunehmender Temperatur kürzer und steiler.

2. Je näher die Temperatur an das Erweichungsintervall rückt, um so kleiner und verschmierter werden die Zugkraftmaxima. Oberhalb des Transformationspunktes entfallen sie. Ihr Auftreten ist also offensichtlich ein Charakteristikum der Kaltverstreckung.

3. Die Bereiche konstanter Zugkraft werden mit steigender Temperatur kürzer, d. h. der Zeitraum, während dem die Fließzonen die Länge der Probe überwandern, wird immer kürzer. Bei der Erweichungstemperatur ist der Bereich — man kann es so ansehen — schließlich auf einen Punkt zusammengeschrumpft.

4. Der anschließend auf den Bereich konstanter Zugkraft folgende Kurvenast wird mit steigender Temperatur steiler und länger, da die Probe schwerer reißt als bei tiefen Temperaturen in härterem Zustand.

5. Mit der Temperatur nehmen also ab:
   1. die maximale elastische Dehnung,
   2. die Zugkraft im Maximum,
   3. die Zugkraft des konstanten Bereiches.

   Mit der Temperatur nimmt zu:
   4. die Bruchdehnung.

Sowohl das phänomenologische Erscheinungsbild der Kaltverstreckung als auch die Zug-Dehnungskurven zeigen also besondere Charakteristika, die nur bei Verformungen unterhalb der Erweichungstemperatur auftreten.

Die folgende Diskussion wird zeigen, daß die Untersuchungen der Zug-Dehnungsdiagramme zu einer Klärung und Deutung des Phänomens besonders geeignet sind; denn sie erfassen neben dem stationären Prozeß des Wanderns der Fließzone auch deren Entstehung und die anschließende

Weiterverformung. Das ist nur in beschränkterem Maße auf Grund von Messungen möglich, die am kontinuierlich geleiteten Kaltverstreckungsprozeß durchgeführt werden (vergleiche Vortrag von Tuckett, Stockholm, Juli 1953). Auch die Weg-Zeitkurven, die man bei der Verformung mit konstanter Zugkraft erhält, zeigen typische Erscheinungen beim Kaltverstrecken. Eine Analyse des Prozesses aus derartigen Wegkurven ist aber praktisch schwerer durchführbar.

Bei Diskussion des phänomenologischen Erscheinungsbildes der Kaltverstreckung sind noch einige Komplikationen zu berücksichtigen: Anfänglich verringert sich der Probenquerschnitt entsprechend der elastischen Dehnung des Materials für die ganze Probenlänge gleichmäßig gemäß der Poissonschen Konstanten. Beginnt sich dem rein energie-elastischen Verhalten*) ein plastisches zu überlagern, dann ist nach Entlastung bereits eine bleibende Querschnittsverringerung und eine entsprechende Probenverlängerung nachzuweisen, die vor dem Auftreten der ersten Einschnürung 0,2% nicht übersteigt (im Falle des Polyvinylchlorides zwischen 20 und 50° C). Die bis hierher erreichte bleibende Verformung des Materials ist gegenüber der später erreichbaren praktisch vernachlässigbar.

Keine Probe ist so gleichmäßig, daß es nicht eine Stelle kleinsten Querschnittes gäbe. An dieser Stelle kleinsten Querschnittes beginnt sich die Probe einzuschnüren, sobald im Zug-Dehnungsdiagramm das Maximum überschritten ist. Nun wandern die Fließzonen in das noch unverstreckte Material. Aber diese noch nicht geflossenen Probenteile ändern während des Ablaufes der anschließenden stationären Verformung (konstante Zugkraft, konstante Zuggeschwindigkeit) auch schon etwas ihren Querschnitt zu kleineren Werten. Sie reagieren also bereits in geringem Umfange plastisch. Die stärkste Reaktion ist stets in unmittelbarer Nähe der Fließzonen zu beobachten. Diese Probenteile werden ja dann auch als nächste von der Fließzone erfaßt und in den verstreckten Zustand überführt.

In gleicher Weise, aber deutlich ausgeprägter, setzt sich die Verformung im schon verstreckten Probenteil fort. Die Stelle der Probe, an der das erste Fließen aufgetreten ist, hat also stets den geringsten Querschnitt des bereits verformten Teiles, während der größte Querschnitt stets unmittelbar hinter der Fließzone nachzuweisen ist. In der auf den stationären Vorgang folgenden Weiterverstreckung bleiben diese Verhältnisse bestehen. Allerdings gleichen sich die Querschnittsunterschiede zunehmend etwas aus. Doch ist dieser Ausgleich niemals vollständig. Der Bruch der Probe erfolgt daher auch in fast allen beobachteten Fällen an der Stelle des kleinsten Querschnittes; d. h. an der Stelle, an der sich zuerst eine Einschnürung ausbildete.

Neben der wesentlichen Querschnittsänderung durch den Übergang vom unverstreckten in den verstreckten Zustand findet also eine gleichmäßige, kontinuierliche Änderung innerhalb eines jeden der beiden Zustandsgebiete statt. Abb. 4 zeigt die mittleren Querschnittsänderungen einer Polyvinylchloridprobe während der Verformung*). Gleichzeitig zeigt diese Abbildung den starken Unterschied zwischen beiden. In Abb. 5 wurde die laufende Querschnittsverringerung von sechs auf einer Probe markierten Meßstellen wiedergegeben.

Außer in sehr seltenen Fällen wandert praktisch nur immer eine Fließzone. Die

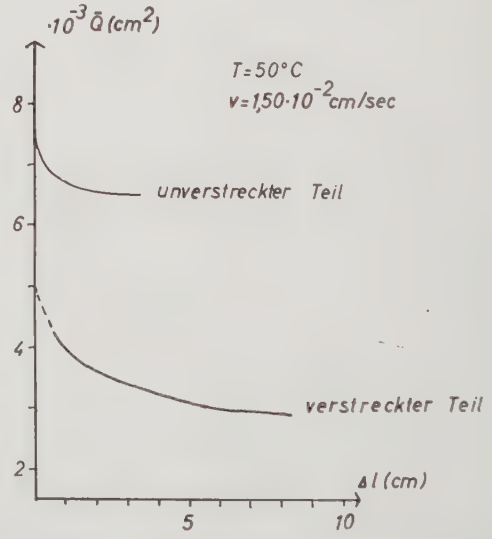


Abb. 4. Änderung des mittleren Probenquerschnitts einer Polyvinylchloridfolie während der Kaltverstreckung (s. Text)

*) Eine Erklärung dieses Begriffes siehe z. B. F. H. Müller, Kolloid-Z. **123**, 65 (1951).

*) Die Werte wurden aus Messungen an sechs auf der Probe markierten Meßstellen errechnet. Die Markierungspunkte lagen im unverstreckten Zustand gleichmäßig über die Probenlänge und äquidistant verteilt.

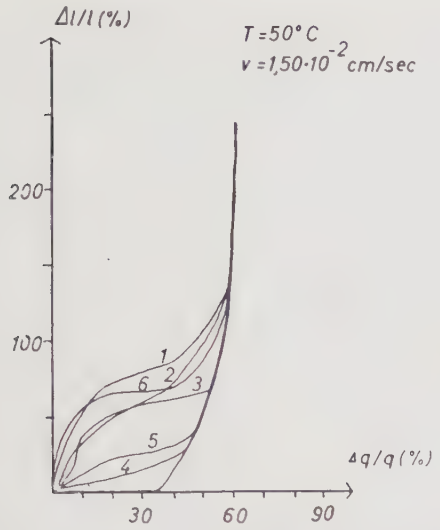


Abb. 5. Prozentuale Abnahme des Probenquerschnitts an sechs verschiedenen Meßstellen einer Polyvinylchloridprobe während der Kaltverstreckung, aufgetragen gegen die prozentuale Verlängerung der Probe

andere kommt erst in Gang, wenn die erste ein Probenende erreicht hat oder auf irgendwelchen Widerstand stößt. Daher entspricht auch die Reihenfolge der von der Fließzone erreichten Meßstellen in Abb. 5 nicht der vorgegebenen Numerierung. (Statt 1, 2, 3, 4, 5, 6 — 4, 5, 3, 6, 2, 1.) Die beobachtete Reihenfolge ist nämlich abhängig von der Lage der ersten Einschnürstelle auf der Probe und weiter davon, welche der beiden Fließzonen zuerst wandert. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Fließzonen ist geringer als die Dehnungsgeschwindigkeit. Das liegt an der starken Verformung des Materials.

Der verstreckte Probenteil zeigt eine hohe Orientierungsdoppelbrechung. Die Doppelbrechung wurde stets im entlasteten Zustand der Proben gemessen, d. h. der Brewster-Effekt blieb grundsätzlich unberücksichtigt. Die aus dieser Orientierungsdoppelbrechung zu folgernde Kettenausrichtung stimmt mit der Verformungsrichtung überein (11). Ebenso wie die Querschnitte weder im verstreckten noch im unverstreckten Probenteil völlig konstant sind, ist es die Doppelbrechung. Sie geht ihrer Größe nach genau konform mit dem Querschnitt. Daher hat sie an der Stelle der ersten Einschnürung den größten und kurz hinter der Fließzone im verstreckten Teil den kleinsten Wert. Im unverstreckten Teil waren Doppelbrechungsunterschiede nicht mehr quantitativ zu erfassen, sondern nur qualitativ. Das lag an der Meßmethode (Bereck-Kompensator. Siehe VI). Die Differenzen der Doppelbrechung zwischen verstrecktem und unverstrecktem Material sind relativ groß, die innerhalb eines Zustandsgebietes klein. In Tab. 1 sind derartige Beobachtungsergebnisse an einer teilweise kaltverstreckten Polyvinylchloridprobe zusammengestellt.

Tabelle 1

Orientierungsdoppelbrechung einer teilweise kaltverstreckten Polyvinylchloridprobe

Dehnung: 110% Versuchstemperatur 51,5° C

Lage der Meßstelle	Doppelbrechung	Dicke (cm)
3 mm vor der Fließzone im Unverstreckten	$0{,}0417 \cdot 10^{-3}$	$187 \cdot 10^{-4}$
3 mm vor der Fließzone im Verstreckten	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	$144 \cdot 10^{-4}$
An der Stelle des längsten Fließens	$1{,}81 \cdot 10^{-3}$	$141 \cdot 10^{-4}$

Mit diesen Doppelbrechungs- und Querschnittsänderungen ist eine entsprechende Dichteänderung verbunden. Bei 18° C beträgt sie für Polyvinylchlorid

ϱ für *PC* bei 18° *C*, unverstreckt = 1,45 (g/cm³)

ϱ für *PC* bei 18° *C*, verstreckt = 1,48 (g/cm³)

Bei den Dichteangaben handelt es sich um Mittelwerte. Für die Dichtemessungen an verstrecktem Polyvinylchlorid wurden die Proben bei 22° C Versuchstemperatur um 120% gedehnt. Die Dichtezunahme der hochpolymeren Substanzen durch Kaltverstreckung wurde auch von anderen Autoren an verschiedenen Stoffen nachgewiesen (12, 13). Innerhalb der einzelnen Zustandsgebiete ist die Dichte ebensowenig konstant wie Doppelbrechung und Querschnitt. Im verstreckten Probenteil wurde mit der Schwebemethode nachgewiesen, daß auch sie an der Stelle kleinsten Querschnittes (größter Orientierungsdoppelbrechung) am größten ist: Die zuletzt von der Fließzone überwanderten Probenteile zeigen die kleinsten Dichten. Hierbei treten maximale Unterschiede von 0,1% auf. Dichte und Orientierungsdoppelbrechung werden also neben der geringen und stetigen Zunahme im noch unverstreckten Probenteil durch die Kaltverstreckung sprunghaft vergrößert. Der Probenquerschnitt ändert sich im entgegengesetzten Sinne. Querschnitts- und Dichteänderungen lassen bekanntlich Abschätzung der Poissonschen Zahl zu. Diese ergibt sich für den Übergang vom unverstreckten in den verstreckten Zustand bei der Kaltverstreckung größer als 0,5.

Interessant ist die Feststellung, daß also die Querschnittsmessung (bei Bändern die Dickenmessung) allein schon Anhaltspunkte über den Orientierungszustand an verschiedenen Stellen einer Probe ergibt.

Der rechteckige Ausgangsquerschnitt der Probenbänder bleibt bei Kaltverstreckung nicht erhalten. Er geht in einen kissenförmigen über (Abb. 6).

Kreisrunde Proben ändern ihre Querschnittsform durch die Kaltverstreckung nicht (Versuche an Borsten und Fäden). Alle anderen Querschnitte streben mehr

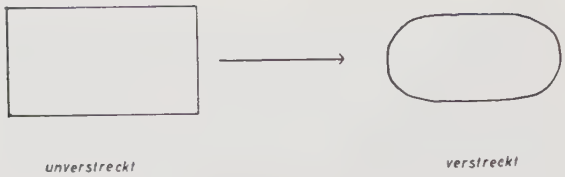


Abb. 6. Änderung des rechteckigen Probenquerschnittes durch Kaltverstreckung

oder weniger den abgerundeten Querschnitt an. (Ausnahme extrem dünne Fasern mit nur einem Kristallitbereich.)

c) Thermorückfederung

Der durch die Kaltverstreckung in jedem Augenblick erreichte Zustand des Materials bleibt bis auf den rein elastischen Anteil auch nach Entlastung erhalten. Die Proben kriechen also nicht in ihren Ausgangszustand zurück. Dieses Zurückkriechen tritt dagegen ein, wenn kaltverstrecktes Material auf Temperaturen erwärmt wird, die oberhalb seines Erweichungsintervalles liegen. Bei hinreichend starker Erwärmung und hinreichend langer Beobachtungszeit nimmt die Probe wieder ihre Ausgangsgestalt und damit auch ihre ursprüngliche Querschnittsform an. Sie zeigt dann keine Orientierungsdoppelbrechung mehr und hat dieselbe Dichte wie vor der Kaltverstreckung. Eine solche entreckte Probe kann man erneut kaltverstrecken.

Die vollständige Thermorückfederung beweist, daß die Kaltverstreckung als visko-elastischer Vorgang*) angesehen werden kann.

Das hochpolymere Material liegt vor und nach der Kaltverstreckung bzw. auch während des Verformungsvorganges in zwei durch Dichte, Molekülorientierung und andere physikalische Eigenschaften unterschiedenen Zuständen vor, dem verstreckten und dem unverstreckten. Die starke Orientierungsdoppelbrechung (siehe Tab.1). kann im vorliegenden Falle nur durch die bei der Verformung erzwungene teilweise Orientierung der Kettenmoleküle (statistische Fadenelemente, Segmente) verursacht sein. Eine solche Umlagerung des molekularen Gefüges zu höheren Ordnungszuständen ist mit einer entsprechenden Änderung der Entropie verbunden. Es gilt für den Orientierungsentropieanteil vor und nach der Verstreckung

$$S_{unverstreckt} > S_{verstreckt}$$

Nun ist es im vorliegenden Falle keineswegs sicher, daß der Übergang vom unverstreckten in den verstreckten Zustand nur mit einer durch die Orientierungsentropie bedingten Änderung der freien Gibbsschen Energie beschrieben werden kann. Es ist z. B. schon auf Grund der festgestellten Dichteänderung bei Kaltverstreckung wahrscheinlich, daß sich auch die innere Energie der Probe ändert. Damit läßt sich die von W. Kuhn mit der Theorie der idealen Kautschuk-Elastizität (Entropie-Elastizität) gegebene Berechnung der Entropieänderung mit der Verstreckung nicht streng übertragen. Sicher ist, daß kaltverstrecktes Material bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes zurückfedert und daß daher der Verstreckungsvorgang mit

$$\left| T \cdot \Delta S \right| > \left| \Delta H \right| ,$$
$$\Delta G > O$$

abläuft (rein visko-elastische Verformung in beiden Fällen vorausgesetzt, kein plastischer Anteil). Bei der Verstreckung wird auf Grund der von der Umlagerung herrührenden Entropieabnahme Wärme frei. Der Betrag dieser Verstreckungswärme kann durch die Tatsache, daß sich evtl. noch die Enthalpie der Probe ändert, modifiziert werden. Die Wärmetönung darf aber nicht null werden, weil sonst bei der Beseitigung der Hemmung keine Rückfederung erfolgen würde. Bei diesem Zurückfedern oberhalb der Erweichungstemperatur muß in erster Näherung (Verstreckungsgeschwindigkeit gleich Entreckungsgeschwindigkeit) dieselbe Änderung der Gibbsschen freien Energie und der Enthalpie im umgekehrten Sinne wie bei der Verstreckung ablaufen. Die Probe muß bei Entreckung dieselbe Wärmemenge aufnehmen, die sie bei der Verstreckung abgegeben hat.

Ist eine solche Verstreckungs- bzw. Entreckungswärme experimentell nachweisbar ?

Da diese Verstreckungswärme, die auf dem eben besprochenen Wege frei wird, während der Kaltverstreckung nicht unabhängig gemessen werden kann, weil ein wesentlich größerer Betrag Reibungswärme bei der Verstreckung entwickelt wird, wurde die Wärmetönung der Entrekkung des kaltverstreckten Materials untersucht. Eine bekannte Menge kaltverstreckter Substanz wird in einem Kalorimeter

*) Definition dieses Begriffes siehe T. Alfrey „Mechanical Behavior of High Polymers" S. 176ff. (New York 1948).

von einer Temperatur T_1 (unterhalb der Erweichungstemperatur) auf eine Temperatur T_2 (oberhalb der Erweichungstemperatur) aufgeheizt und der Temperaturgang bestimmt. Dabei entreckt sich das Material. Dann wird das Kalorimeter mit der nunmehr entreckten Substanz (also im unverstreckten Zustand vorliegend) auf T_1 abgekühlt und erneut unter gleichen Bedingungen auf T_2 aufgeheizt. Bei bekannten Kalorimeter- und Materialkonstanten lassen sich aus dem Temperaturgang die in beiden Fällen zur Aufheizung von T_1 auf T_2 erforderlichen Wärmemengen ermitteln. Verbraucht das Material, wie erwartet, beim Zurückfedern Wärme, so muß die zum ersten Aufheizen benötigte Wärmemenge größer sein als die zum zweiten. Der Einwand, daß eine solche Differenz der Wärmemengen etwa schon durch den Unterschied der spezifischen Wärmen von verstrecktem und unverstrecktem Material verursacht sein könnte, kann entkräftet werden. Die Temperatur-Zeitkurven für beide Aufheizvorgänge sind nämlich im Rahmen der Meßgenauigkeit solange identisch, bis die Erweichungstemperatur erreicht wird. Erst dann hinkt die Temperatur-Zeitkurve des ersten Versuches gegenüber der des zweiten Versuches nach.

Auf diese Art wurde für kaltverstrecktes Polyvinylchlorid (nachchloriert, bei 20° C mit 0,013 cm/sec auf 120% der ursprünglichen Länge verstreckt) eine Entreckungswärme von 2,8 cal/g ± 15% in gut reproduzierbaren Messungen nachgewiesen. [F. H. Müller, K. Jäckel (14)].

Im Rahmen der Überlegungen zur Kaltverstreckung der Hochpolymeren hat F. H. Müller (9) bereits viel früher auf anderer Basis mittels einer formalen Analogierechnung für das gleiche Material eine Verstreckungswärme von 1 bis 2 cal/g abgeschätzt. Wenn nun etwa 3 cal/g Entrekkungswärme gemessen wurden, so muß nach den obigen Ausführungen auch die Verstreckungswärme statt 1 etwa 3 cal/g betragen (unter den gegebenen Bedingungen). Im Hinblick auf die Unsicherheit der erwähnten Abschätzung ist dies eine gute Übereinstimmung.

Die Gleichsetzung dieser Entreckungswärme mit der Verstreckungswärme ohne den Reibungsanteil ist sicher erlaubt, weil außerdem der Beweis erbracht wurde (siehe III b, c), daß die Kaltverstreckung in der Fließzone bei Temperaturen vor sich geht, die sicher oberhalb der Erweichungstemperatur liegen. Verformung durch Kaltverstrecken und Entreckung im Kalorimeter laufen hier daher de facto bei gleichen Temperaturen nur auf unterschiedliche Art ab.

Wenn hier von einer Zustandsänderung durch mechanische Verformung des Materials scheinbar unterhalb dessen Erweichungstemperatur gesprochen wird, so ist damit nichts ausgesagt, ob die Verformung auf reversiblem oder nur auf irreversiblem Wege erreichbar ist. Es ist damit auch nicht gesagt, daß die gemessene Entreckungswärme gleich der Änderung der freien Energie sei. Ferner läßt sich aus der Tatsache, daß verstrecktes und unverstrecktes Material unterhalb der Erweichungstemperatur im entsprechenden Stadium der Verstreckung nebeneinander vorliegen können, nicht schließen, es handle sich um ein Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen. Vielmehr handelt es sich gerade beim verstreckten Zustand um ein (im wörtlichen Sinne) eingefrorenes und damit gehemmtes Ungleichgewicht. Die Hemmung kann aufgehoben werden, wenn kaltverstrecktes Material über seine Erweichungstemperatur aufgeheizt wird. Dann federt es auf Grund der inneren Spannungen zurück. Die Aufteilung der Zustandsänderung auf Änderung der freien Energie bzw. Gibbsschen freien Energie und Änderung der inneren Energie bzw. Enthalpie ist bisher nicht streng möglich, weil es sich bei der Kaltverstreckung um einen stark irreversiblen Vorgang handelt (siehe III).

Unter gewissen Idealisierungen und Annahmen läßt sich abschätzen, daß die Änderung der Enthalpie gegenüber der der Gibbsschen freien Energie klein ist. Hier werden erst weitere kalorimetrische und mechanische Messungen näheren Aufschluß geben.

Es wird sich noch zeigen, daß die Irreversibilität ein wesentliches Charakteristikum für den Prozeß der Kaltverstreckung darstellt (siehe III).

III. Der Mechanismus der Kaltverstreckung

a) Zusammenfassung der im folgenden erforderlichen strukturellen Voraussetzungen für molekulare Umlagerung in Hochpolymeren

Das phänomenologische Erscheinungsbild der Kaltverstreckung führt im wesentlichen zu vier Aussagen:

1. Der Prozeß wird der äußeren Versuchsführung nach unterhalb der Er-

weichungstemperatur der hochpolymeren Substanz durchgeführt.
2. Es handelt sich um eine Zustandsänderung des Materials.
3. Die Kaltverstreckung verläuft als visko-elastischer Vorgang, d. h. kein plastischer Anteil, vollständige Thermorückfederung.
4. Die Möglichkeit des Auftretens von unverstrecktem und verstrecktem Material nebeneinander beruht auf einem stark gehemmten Ungleichgewicht.

Die Beantwortung der Frage, wie ist der Ablauf der Kaltverstreckung molekularkinetisch zu deuten, stößt auf eine grundsätzliche Schwierigkeit. Die am kaltverstreckten Material nachgewiesenen Zustandsänderungen umfassen erhebliche Umlagerungen der Kettenmoleküle. Derartige Änderungen des Ordnungszustandes im hochpolymeren Material sind nur bei ausreichenden Möglichkeiten zu Umlagerungen zu erklären. Unterhalb der Erweichungstemperatur sind derart ausgedehnte Umlagerungen praktisch unmöglich (11, 15). Ein hochpolymeres Material müßte daher grundsätzlich brechen, wenn es unterhalb der Erweichungstemperatur mechanisch über seine energie-elastische Grenze hinaus beansprucht wird (spröder Bruch). Kaltverstreckbarkeit dürfte also nicht existieren.

Molekular-kinetisch liegt das Problem so: Heizt man eine hochpolymere Substanz bis oberhalb ihres Erweichungsintervalles auf, dann vollzieht sich im Transformationsintervall eine innere Umwandlung (häufig als Umwandlung höherer Ordnung diskutiert*). Unterhalb besteht die „innere Kinetik" des molekularen Systems nur in Schwingungen der einzelnen Massenschwerpunkte gegeneinander. Der Schwingungszustand einer Atomgruppe ist abhängig von der jeweiligen Energie der Teilchen und unterliegt — mikroskopisch betrachtet — bekanntlich zeitlichen Schwankungen. Oberhalb des Transformationsintervalles finden dagegen zusätzlich zu den Schwingungen dauernd Platzwechsel von Atomgruppen statt. Solche Platzwechselvorgänge können in hochpolymeren Substanzen wegen der Valenzbindungen nur als Umlagerungen von Segmenten stattfinden: Ein monomerer Rest, zu einer Kette gehörig, „diffundiert" laufend zwischen zwei Haftpunkten, d. h. innerhalb eines gewissen Bereiches (gebundene Diffusion). Für die Umlagerungen eines solchen Kettengliedes sind also erforderlich:

1. die entsprechende energetische Anregung (Aktivierungsenergie) und 2. die räumlichen Möglichkeiten für diesen Platzwechsel in der Nachbarschaft. Diese Überlegungen können im Sinne der Eyringschen transition state theory formuliert werden.

Unterhalb der Erweichungstemperatur ist die Zahl der Haftpunkte sehr groß, das molekulare Gefüge ist festgelegt. Dann ist auch in kleinen Bereichen auf Grund der Hauptvalenzbindungen und der starken zwischenmolekularen Verkettung eine annähernd gleichmäßige energetische Anregung anzunehmen (z. B. (16)): In einem herausgegriffenen kleinen Volumenelement des Materials treten nur sehr selten örtliche und zeitliche Energieschwankungen auf, die sich wesentlich von einem über lange Zeiten oder größere Volumenelemente gültigen Mittelwert der Energie der Teilchen unterscheiden. Für eine Segmentumlagerung dagegen war gefordert, daß eine gewisse Mindestzahl monomerer Reste innerhalb eines nicht zu kleinen Volumens energetisch hinreichend aktiviert ist (Jenckel-Käfig, Lit. 15). Sind die Energiefluktuationen also nicht intensiv genug, um gleichzeitig einen ganzen derartigen Jenckel-Käfig zu erweichen, dann ist eben die gebundene Diffusion oder, wie man es auch bezeichnet hat, die Mikro-Brownsche Bewegung der Segmente eingefroren. Das ist unterhalb der Erweichungstemperatur der Fall. Oberhalb des Transformationsintervalles sind im Material hinreichend große Bereiche energetisch ausreichend angeregt, um laufend Segmentumlagerungen zu ermöglichen. Die Mikro-Brownsche Bewegung ist aufgetaut, ohne daß zunächst auch die Makro-Brownsche-Bewegung angeregt ist. (Visko-elastischer Bereich). Das Auftauen der Makro-Brownschen-Bewegung, d. h. eine so intensive Anregung, daß einzelne Kettenmoleküle in ihrer gesamten Ausdehnung zu Platzwechseln ausreichend aktiviert sind, führt zum Abgleiten und Entschlaufen der Kettenmoleküle voneinander. Dann ist die vollständige thermische Rückfederung nicht mehr gesichert. (Plastisch-elastisches Verhalten.)

Wird also eine Probe aus hochpolymerem Material, das statistisch ungeordnet vorliegt, unterhalb seiner Erweichungstemperatur mechanisch beansprucht, dann reagiert sie zunächst fast rein energie-elastisch: Es werden im wesentlichen die Valenzbindungsabstände und die zwischenmolekularen Abstände verzerrt. (Die mechanisch erzwungene gleichzeitige geringe Änderung des Entropiezustandes braucht wegen der Geringfügigkeit des Effektes nicht diskutiert zu werden). Steigt nun die Beanspruchung an der Probe zu stark, dann bricht sie. Ihr energetischer Zusammenhalt wird an der schwächsten Stelle zerstört.

Oberhalb der Erweichungstemperatur findet bei dem gleichen Versuch zunächst auch die rein energie-elastische Reaktion statt. Doch hat die Substanz jetzt die Möglichkeit, die anliegende mechanische Spannung durch thermisch ausreichend angeregten Platzwechsel abzubauen; d. h. es erfolgt anschließend die Ausbildung einer mittleren Ausrichtung und Streckung der Kettenmoleküle. Diese Platzwechsel laufen im Mittel gerichtet ab: Die Probe verhält sich visko-elastisch: Nach Fortfall der deformierenden Kraft kehrt sie wieder in gleicher Weise in ihren Ausgangszustand zurück. Die Segmente diffundieren aus den orientierten Lagen in die statistischen zurück. Die Probe kann also weit über die bei der Energie-elastizität vorhandene Grenze von wenigen Prozent gedehnt werden, ohne zu brechen. Der Riß tritt z. B. erst ein, wenn alle Maschen maximal gedehnt sind und die Deformation eine erneute elastische Grenze, bedingt durch das molekulare Netzsystem, überschreitet. Oder es gleiten schließlich die Ketten ab: plastische Verformung.

Voraussetzung für eine molekulare Umordnung ist also die hinreichend starke und hinreichend große Volumenelemente erfassende energetische Anregung des Materials: Alle platzwechselnden Segmente müssen samt ihrer engeren Umgebung in einem

*) Siehe z. B. R. F. Boyer und R. S. Spencer, J. Appl. Phys. **16**, 594 (1945).

solchen Anregungszustand sein, daß — makroskopisch betrachtet — die Temperatur dieser Stellen oberhalb der Erweichungstemperatur des Materials liegt.

Nur auf der Basis dieser Vorstellungen kann nun offensichtlich auch der Ablauf der Kaltverstreckung molekularkinetisch erklärt werden. Es erhebt sich also die Frage, ob die Kaltverstreckung als molekularkinetischer Vorgang tatsächlich unterhalb der Erweichungstemperatur abläuft.

b) Das Bild der sukzessiven Erweichung.

Anders formuliert heißt dies: hat die Probe während der Kaltverstreckung an jeder Stelle tatsächlich die Versuchstemperatur, selbst bei relativ kleinen Dehnungsgeschwindigkeiten und bei eventueller Temperierung in Flüssigkeiten? Der makroskopische Ablauf des Prozesses legt von vornherein nahe, daß die Fließzonen eventuell ausgezeichnete Stellen in der Probe sein könnten.

Zur experimentellen Prüfung wurde auf die Oberfläche von Polyvinylchloridproben ein kleines Thermoelement aufgebracht. Die Lötstelle hatte einen Durchmesser von 0,03 mm und lag senkrecht zur Verstreckungsrichtung. Zu Beginn der Dehnung schnürt sich die so vorbereitete Probe an irgend einer Stelle ein. Das Thermoelement liegt also zunächst im unverstreckten Probenteil. Eine der Fließzonen läuft schließlich auf die Meßstelle zu und unterwandert sie. Danach liegt die Lötstelle im verstreckten Teil der Probe. Solche Temperaturmessungen sind in Abb. 7 zusammengestellt.

Das Experiment zeigt, daß sich die Probe — während der rein energie-elastischen Beanspruchung der unverstreckten Teile — (relativ stark) abkühlt. Kommt die Fließzone aber schließlich mit der Lötstelle in Berührung, dann steigt die Temperatur steil an und fällt anschließend — zeitlich langsamer — fast auf den Anfangswert ab, allerdings nicht vollständig. Damit ist also bewiesen, daß die Temperatur in der Fließzone sicher wesentlich höher ist als die Versuchstemperatur (die in dem einen Falle der Abb. 7 z. B. 40 °C beträgt). Die Erweichungstemperatur des nachchlorierten Polyvinylchlorids liegt bei 80 °C. Man hätte also in der Fließzone eine Temperaturerhöhung von etwa 40 ° C zu erwarten. Wenn nun nur knapp 2 ° C gemessen wurden, so ist dieser viel zu kleine Wert offensichtlich durch

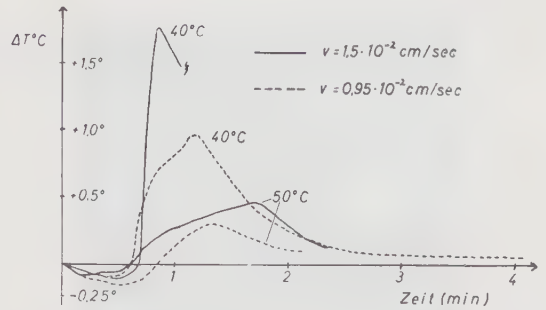


Abb. 7. Temperaturverlauf auf der Oberfläche einer Polyvinylchloridprobe während der Kaltverstreckung Verstreckungsgeschwindigkeit: 1,5 · 10^{-2} cm/sec —— Verstreckungsgeschwindigkeit: 0,95 · 10^{-2} cm/sec

die experimentelle Unvollkommenheit der Temperaturmessung bedingt.

Das Thermoelement hat nur eine sehr kleine Kontaktfläche mit der Probe, schätzungsweise etwa von 0,01 mm Breite. Eine 1 mm breite Fließzone unterwandert diese Kontaktfläche bei einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 · 10^{-2} cm/sec in rund 10 Sekunden. In dieser kurzen Zeit und durch die sehr kleine Berührungsfläche kann keine ausreichende Temperierung der Lötstelle erfolgen. Zudem sind Wärmekapazität der metallischen Lötstelle und Wärmeableitung durch die Zuführungsdrähte weitere erhebliche Fehlerquellen. Daher kann diese grobe Meßmethode nur qualitative Hinweise geben.

Wesentlich bessere Messungen konnten durch Benutzung von Phosphoren (Leuchtstoffen) erzielt werden. Die Leuchtintensität, in anderen Fällen die Spektralverteilung, gewisser Phosphore ist eine Funktion der Temperatur. Bringt man einen geeigneten Leuchtstoff, der mit zunehmender Temperatur seine Intensität (oder seine Farbe) ändert, in fein verteilter Form auf die Probenoberfläche und führt die Kaltverstreckung durch, dann ergibt sich folgendes Bild: In dem unverstreckten Bereich hat der Phosphor praktisch seine unveränderte Leuchtintensität entsprechend der Versuchstemperatur. In der Fließzone ist schon mit bloßem Auge deutlich eine starke Intensitäts- (oder Farb-)-änderung zu beobachten (Abb. 8).

Die Leuchtintensität scheint aber im verstreckten Teil gegenüber dem unverstreckten vermindert. Das beruht auf dem Zerreißen der vorher geschlossenen Leuchtstoffschicht beim Durchgang der Fließzone. In Wirklichkeit nimmt die Leuchtintensität innerhalb des verstreckten Teils von der Fließzone aus dem Temperaturgefälle entsprechend langsam wieder die der Umgebungstemperatur an. Photometrieren er-

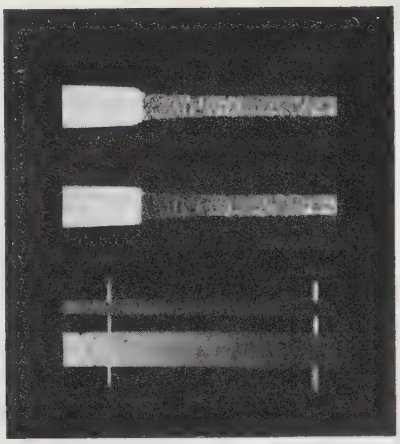


Abb. 8. Temperaturmessung auf der Oberfläche von Polyamidbändern mit Leuchtstoffen. Aufnahmen von P. Brauer

Oben Verstreckungsgeschwindigkeit: 0 cm/sec. Mitte Verstreckungsgeschwindigkeit: 0,8 cm/sec. Unten Temperaturvergleichsmaßstab im unverstreckten und verstreckten Teil der Probe. Die linke Marke entspricht 43° C und die rechte 103° C

gibt, daß z. B. bei Polyamidbändern in der Fließzone Temperaturerhöhungen von etwa 40° C bei 25° Verformungstemperatur nachzuweisen sind. Die entsprechenden Leuchtintensitätskurven bestätigen somit den Temperaturverlauf über die Probenlänge, wie er mit dem Thermoelement qualitativ ermittelt wurde. Die Verwendung der Leuchtstoffe zur Temperaturmessung (sozusagen „reversible Thermocolor"-Farben) wurde zuerst von P. Brauer vorgeschlagen (1941).

Auch hier werden der schlechte Kontakt der Leuchtstoffkörner mit der Oberfläche, die Wärmekapazität dieser Körner, die kurzzeitige Berührung mit der Fließzone und die Wärmeleitung in die Umgebung nur Näherungsmessungen zulassen.

Es bleibt die Frage offen, ob überhaupt eine genaue Temperaturmessung in der Fließzone möglich ist. Bei den hier diskutierten Experimenten wurde immer mit relativ geringer Geschwindigkeit verstreckt. Andererseits wurde z. B. durch Ausmessen des Überganges von Unverstreckt in Verstreckt im Polarisationsmikroskop festgestellt, daß sich die sprunghafte Änderung des Orientierungszustandes auf sehr enge Bereiche beschränkt. (Tab. 2).

Die Temperatur dieser kleinen Bereiche, die dazu noch wandern, exakt zu messen, dürfte prinzipiell erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten.

Tabelle 2

Länge des Bereiches zwischen orientiertem und nicht orientiertem Zustand (Fließzonen)

Substanz	Temperatur	Verstreckungsgeschwindigkeit	Länge des Überganges
nachchloriertes Polyvinylchlorid	30° C	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm/sec	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm
Polyamid	20° C	$3 \cdot 10^{-2}$ cm/sec	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm

Gestützt auf diese experimentellen Erfahrungen kann man nun mit Sicherheit auf Grund der im nächsten Abschnitt diskutierten Energiebilanz der Kaltverstreckung folgern, daß in den Fließzonen die Erweichungstemperatur tatsächlich erreicht, wenn nicht überschritten wird.*)

Das heißt also: Die Kaltverstrekkung ist keine echte Kaltverformung. Der Begriff ist streng genommen falsch gebildet. Er bezeichnet lediglich die Tatsache, daß sich während der Verformung fast die ganze Probe unterhalb der Erweichungstemperatur im kalten Zustand befindet, nämlich bis auf den Bereich der Fließzone und deren unmittelbare Umgebung.

Es handelt sich um eine sukzessive partielle Erweichung des Materials, die ein örtliches visko-elastisches Verhalten ermöglicht.

Damit ist aber auch der Widerspruch zu den molekularen Überlegungen von Absatz IIIa beseitigt.

Der Temperaturverlauf über die Fließzone ermöglicht übrigens auch die Erklärung für die gerichtete Wanderung der Fließzonen:

Der Temperaturgradient vom unverstreckten Material in die Fließzone erweist sich experimentell wesentlich steiler als der vom bereits verstreckten Teil in die Fließzone, wie aus Abb. 7 bzw. aus der photometrischen Auswertung der Abb. 8 hervorgeht.**)

Die in der Fließzone erweichten Probenteile sind kurze Zeit nach ihrer viskoelastischen Verformung der Fließzone benachbart. Sie kühlen sich auf Grund der

*) Zu ähnlichen Folgerungen, die allerdings nicht so eindeutig formuliert und die auf anderem Wege abgeleitet wurden, kamen wenig später als F. H. Müller und K. Jäckel (14) auch J. Marshall und A. B. Thompson (17).

**) Siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit P. Brauer und F. H. Müller, Kolloid-Z. 135, 65 (1954).

Wärmeleitung in die schon länger verstreckten Probenteile und in die Umgebung ab. Die Wärmeleitung der Hochpolymeren ist relativ gering. Daher dauert der Temperaturausgleich eine gewisse Zeit (Größenordnung Sekunden bis Minuten). Das unverstreckte Material vor der Fließzone hat jedoch Umgebungstemperatur bzw. eine tiefere (vorangehende Abkühlung gemäß Abb. 7). Ähnlich wie beim Fortschreiten einer Flammenzone wirkt also hier der steilere Temperaturgradient gerade in Richtung auf das unverstreckte Material zu für das Fortschreiten der Fließzone.

c) Energiebilanz

Während der Kaltverstreckung wird also die gesamte Materialprobe einmal bis auf Temperaturen erwärmt, die bei oder oberhalb der Erweichungstemperatur liegen. Diese Erwärmung erfolgt so, daß jeweils nur die Fließzone entsprechend heiß ist und durch deren Wanderung nacheinander alle Teile der Probe erfaßt werden. Diese Erweichung des an sich eingefrorenen Materials erfordert natürlich einen gewissen Energiebetrag, der zusätzlich zu der Verstreckungswärme (siehe II c) aufgebracht werden muß. Als Energiequelle steht nur die mechanische Deformationsarbeit zur Verfügung. Die insgesamt zur Kaltverstreckung mechanisch aufgewendete Energie kann leicht durch graphische Integration der entsprechenden Zug-Dehnungskurve ermittelt werden. Der Übergang vom unverstreckten in den verstreckten Zustand verläuft als stationärer Vorgang und wird durch eine visko-elastische Vorreaktion eingeleitet. Daher berücksichtigt die graphische Integration das Zugkraftmaximum und den Bereich konstanter Zugkraft. Auf diese Weise ergeben sich für das bei 22° C verstreckte, nachchlorierte Polyvinylchlorid 17,8 cal/g mechanisch erforderliche Kaltverstreckungsarbeit. Für das so verstreckte Material beträgt die kalorisch gemessene Entreckungswärme 2,8 cal/g. Zwischen mechanisch aufgewendeter Arbeit und Verstreckungswärme (siehe II c) ergibt sich also eine Differenz von 15,0 cal/g.

Dieser Differenzbetrag muß als Wärme dissipiert worden sein. Trifft nun die aus den Temperaturmessungen in der Fließzone geschlossene Aussage zu, daß die Fließzonen während der Kaltverstreckung erweicht sind, dann müßte diese dissipierte Energie gerade ausreichen, um die ganze Probe einmal von der Versuchstemperatur bis zur Erweichungstemperatur zu erwärmen. Die Versuchssubstanz hat eine spezifische Wärme von 0,23 cal/g. Die 15 cal/g freigewordener Wärme reichen also tatsächlich aus, um ein Gramm des Polyvinylchlorids von der Versuchstemperatur 22° C um 68° C auf etwa 90° C zu erwärmen. Der Erweichungspunkt des Polyvinylchlorids liegt bei 80° C. Diese Energiebilanz erhärtet damit experimentell endgültig die Aussage, daß bei vollständiger Kaltverstreckung die gesamte Probe einmal bis oberhalb der Erweichungstemperatur erwärmt wird.

Vielleicht erscheint die örtliche Temperaturerhöhung um 10° über den Erweichungspunkt hinaus etwas zu hoch. Einmal muß während der doch relativ langsam ablaufenden Verformung der laufend durch Wärmeableitung aus der Fließzone in die Umgebung erfolgende Energieverlust gedeckt werden. Zum anderen ist es auf Grund gewisser experimenteller Hinweise nicht ganz unwahrscheinlich, daß die Erweichungstemperatur in der Reaktionszone überschritten wird.

Zusätzlich sei auf die Temperaturabhängigkeit der erforderlichen mechanischen Arbeit hingewiesen. Sie beweist ebenfalls, daß die Kaltverstreckung über eine sukzessive Erweichung des Materials vonstatten gehen muß. Ohne eine quantitative Diskussion dieser Verhältnisse durchzuführen — eine solche würde über den hier gesteckten Rahmen hinausführen, weil unter anderem das Auftreten einer zweiten Erscheinungsform der Kaltverstreckung, die homogene Verstreckung, berücksichtigt werden muß —, sei kurz das Ergebnis für die Verhältnisse am Erweichungspunkt wiedergegeben. Hier ist die zur Verstrekkung erforderliche mechanische Energie für ein Gramm Polyvinylchlorid mit 1,2 cal/g genau von derselben Größenordnung wie die als Wärmetönung bei der Entrekkung wiedergewinnbare Wärmemenge. Oberhalb des Erweichungsintervalles ist zur Verstreckung keine merkliche zusätzliche mechanische Reibungsenergie mehr aufzuwenden, um eine Erweichung der Probe zu bewirken. Die Kaltverstreckung geht hier also in die für den visko-elastischen Zustand normale Verformung hochpolymerer Substanzen über.

d) Molekular-kinetisches Bild der Kaltverstreckung

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse und auf Grund des phänomenologischen Bildes über den Ablauf der Kaltverstreckung soll nun versucht werden, das molekular-kinetische Bild noch in den einzelnen Verformungsphasen etwas zu detaillieren. Es bleibt allerdings die Frage offen, inwieweit ein solches eindeutig sein kann. Die Darstellung schließt sich wieder zweckmäßig an den zeitlichen Verlauf der Kaltverstreckung an.

Der energie-elastische Beginn der Verformung bedarf keiner besonderen Diskussion. Lediglich sei betont, daß der Wert der Zugkraft am Endpunkt der Hookeschen Geraden stets im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Wert im Bereich konstanter Zugkraft übereinstimmt. Beide Bereiche sind durch das Zugkraftmaximum verbunden, und dieses ist für die Zug-Dehnungskurve bei Kaltverstreckung typisch. Das Material kann also nicht ohne weiteres vom energie-elastisch beanspruchten Zustand in die Kaltverstreckungsreaktion übergehen. Offenbar kommt dem Zugkraftmaximum eine besondere Bedeutung zu. Ist das Ende der Hookeschen Geraden in der Zug-Dehnungskurve erreicht und überschritten, dann findet im Material die Initiierung der visko-elastischen Reaktion statt. Unter gleichen Bedingungen und für dasselbe Material ist die für die Kaltverstreckung aufzuwendende mechanische Arbeit gleich. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist auch der Verlauf der Zug-Dehnungskurven unter diesen Bedingungen gleich und damit auch der zeitliche Ablauf des Verformungsvorganges. Das gilt also auch für den Übergang von der elastischen zur visko-elastischen Reaktion. Das Auftreten des Zugkraftmaximums kennzeichnet den erhöhten mechanischen Arbeitsaufwand in diesem Abschnitt der Verformung. Ohne diese Energiezufuhr über die energie-elastische Beanspruchung hinaus kann die Kaltverstreckung nicht eingeleitet werden.

Das molekulare Gefüge der hochpolymeren Substanz ist bei der Kaltverstreckung am Ende des energie-elastischen Bereiches bis zu einem gewissen Grade bezüglich der Hauptvalenzen und zwischenmolekularen Kräfte beansprucht. Diese Beanspruchung setzt die Aktivierungsenergien für eventuelle Umlagerungen von Segmenten herab; und zwar für solche Platzwechsel, die zum Spannungsabbau führen würden. Das Bestreben der zunächst noch ungeordneten, aber energie-elastisch hoch beanspruchten Ketten, in Lagen überzugehen, die die anliegende Zugspannung abbauen, ist also erhöht. Die sterische Behinderung eines Platzwechsels ist aber etwa die gleiche wie im unbeanspruchten Zustand geblieben. Nun gibt es in jedem Material stets Energieschwankungen, die z. B. einen Jenckel-Käfig zeitweilig erweichen können. Die Häufigkeit solcher Schwankungen nimmt mit zunehmender Entfernung vom Erweichungsintervall extrem rasch ab. So wird es sich z. B. im Falle des nachchlorierten Polyvinylchlorids bei Zimmertemperatur um sehr seltene Ereignisse handeln. Tritt jedoch an irgend einer Stelle im Material zufällig eine der an sich seltenen, günstigen Energieschwankungen auf, und ist die Zahl der von ihr erfaßten Segmente hinreichend groß für eine Umlagerung, dann wird unter dem Einfluß der anliegenden Zugspannung ein gerichteter Platzwechsel ablaufen. Die anliegende Zugspannung begünstigt diese Prozesse. Daher führen die statistisch auftretenden Schwankungen zu etwas häufiger stattfindenden Umlagerungen als bei mechanisch unbeanspruchtem Material. Solche zusätzliche Umlagerungen sind also erzwungen. Da sie zum Aufbau der mechanischen Spannung führen, müssen sie auch notwendig gesteuert verlaufen. Darunter ist zu verstehen, daß einzelne Segmente, die samt ihrer Umgebung erweicht sind, bevorzugt solche Platzwechsel ausführen, die durch eine Vorzugsrichtung ausgezeichnet sind: Das betrachtete Segment sucht sich mit seiner Längsachse in Richtung der Zugspannung einzustellen und trägt so zum Spannungsabbau bei. Fortgesetzter Ablauf solcher Umlagerungen führt zu der makroskopisch als Orientierungsdoppelbrechung nachweisbaren Parallelisierung der Kettenmoleküle.

Die Zahl solcher Einzelereignisse kann zunächst sehr klein sein. Sie steigt aber bei fortschreitender Deformation rasch an, weil diese erzwungenen und gesteuerten Platzwechsel kooperativ verlaufen. D. h. ein erfolgter Platzwechsel schafft in seiner Umgebung und zeitlich insbesondere kurz nach seinem Ablauf erhöhte Chancen für einen weiteren. Diese Betrachtung geht immer von einem völlig ungeordneten Gefüge des Materials aus. Die Längs-

achsen der Kettensegmente liegen aber nach Ablauf von erzwungenen und gesteuerten Platzwechseln nicht mehr in einer gleichmäßig wahrscheinlichen Richtungsverteilung vor. Diese Platzwechsel führen also zu einer Entropieabnahme und damit zu einer Änderung der freien Energie der Probe (siehe auch IIc.) Letztere ist positiv, äußert sich in einer Rückstellkraft und verläuft makroskopisch unter Wärmeabgabe. Bis hierher ist wohlgemerkt von Reibungswärme noch keine Rede, da es sich im wesentlichen nur um Segmentumlagerungen handelt, die auf Grund von Energieschwankungen in einem kleinen Bereich ohnehin auftreten würden und nur eben durch die anliegende Spannung gesteuert ablaufen. Es ist daher auch noch keine Aussage über die Änderung der Gesamtentropie der Probe geschehen.

Die bei diesen Umlagerungen lokal freiwerdende Wärme regt nun zusätzlich die nächste Nachbarschaft energetisch an. Außerdem ist i. allg. auch nach dem ersten Platzwechsel die sterische Behinderung in unmittelbarer Umgebung des gestreckten Segmentes für weitere Platzwechsel herabgesetzt. Die Umlagerung führt zu einer neuen im Mittel etwas in der Verformungsrichtung orientierten Anordnung der monomeren Reste des Segmentes. Dadurch wird die Umgebung lockerer, so daß für die Nachbarsegmente eine gerichtete Umlagerung auch räumlich begünstigt ist.

Der vorstehend skizzierte statistisch durch Energieschwankungen ausgelöste, erzwungene und gesteuerte Platzwechselvorgang im makroskopisch eingefrorenen Material wird im folgenden als Fließkeimbildung bezeichnet.

Energetisch und räumlich begünstigt werden also unter dem Einfluß der laufend steigenden Dehnung bevorzugt die weiteren Umlagerungen in unmittelbarer Umgebung der ersten erfolgen. Der Fließkeim wächst, und zwar in der Weise, daß die lokale visko-elastische Verformung sich vom Zentrum des ersten Fließkeimes räumlich in die Nachbarschaft ausbreitet (Progressivreaktion).

Das Wachsen des Fließkeimes verläuft nun nicht mehr als rein visko-elastischer Prozeß. Vielmehr machen sich bei den aufeinander folgenden Segmentumlagerungen Reibungsvorgänge bemerkbar, die auf sterischer oder energetischer Behinderung der gebundenen Diffusion beruhen und die mechanische Verformungsarbeit in Wärme umwandeln. Diese Wärme trägt, was aus der Energiebilanz hervorgeht, maßgeblich zur Erweichung der Nachbarschaft bei, so daß also neben der Verstreckungswärme die Reibungswärme weitere Platzwechsel ermöglicht.

Die durch die anliegende mechanische Spannung erzwungene Orientierung der Segmente erzeugt eine Rückstellkraft. Im Idealfall der Kautschuk-Elastizität ließe sich der Zustand des gestreckten Materials (oberhalb der Erweichungstemperatur) thermodynamisch durch die freie Energie auf Grund der Entropieänderung charakterisieren.

Beim Wachstum der Fließkeime liegen jedoch die Verhältnisse komplizierter. Die Rückstellkraft der Probe ist im wesentlichen durch die fast alleinige energie-elastische Reaktion der Probe bedingt, da zunächst nur eine sehr kleine Anzahl Fließkeime vorhanden sind und diese noch im kalten nicht erweichten Material eingebettet liegen. In dem Maße, wie durch neue Fließkeime und deren Wachstum die visko-elastische Verformung in Gang kommt, wird ständig mehr Spannung abgebaut, als durch die Verstreckung mit konstanter Geschwindigkeit aufgebaut werden kann. In der Übergangszone zwischen Fließkeim und eingefrorenem Material sind sowohl der Dichtegradient wie auch der Temperaturgradient am größten*).

Daher läuft die Reaktion in die eingefrorene Umgebung weiter. Mit zunehmender räumlicher Ausbreitung der Reaktionsstelle wächst die Zahl der erfaßbaren Nachbarsegmente. Gewisse Überlegungen und experimentelle Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Ausbreitung der Fließkeime nicht räumlich isotrop, sondern anisotrop erfolgt: Und zwar sollte quer zur Deformationsrichtung die visko-elastische Reaktion mit größerer Geschwindigkeit erfolgen als in der Deformationsrichtung. Schließlich wird ein solches „Fließgebiet" der Beobachtung zugänglich. Im Polarisationsmikroskop können bei starker Vergrößerung in entspannten Proben deutlich gegen ihre Nachbarschaft abgegrenzte Stellen höherer Orientierung beobachtet werden. Diese kleinen Fließgebiete sind während des Dehnungsprozesses insgesamt

*) Der Anschauung halber wird hier in molekularen Dimensionen wieder von Temperatur gesprochen. Gemeint ist natürlich die innere Energie der Stelle bzw. der Umgebung.

als erweicht anzusehen, weil eine Energieableitung durch die allseitige Reaktionszone in die Umgebung nicht möglich ist.

Haben sich auf diese Weise immer mehr Fließgebiete gebildet, dann erreicht deren rasches Wachstum schließlich eine Geschwindigkeit, die ein weiteres Ansteigen der Zugkraft auf Grund der laufend fortschreitenden Deformation der Probe verhindert. Die Zug-Dehnungskurve durchläuft das Maximum. Bis zu diesem Punkte entspricht der Kurvenverlauf dem hier entwickelten Bild. Vom Ende des Hookeschen Bereiches wird die Kurvenkrümmung auf Grund der wachsenden visko-elastischen Reaktion zunehmend stärker.

Makroskopisch ist an einer Probe, die im Zugkraftmaximum plötzlich entspannt wird, noch keine Änderung zu beobachten. Im Polarisationsmikroskop findet man aber, wie schon gesagt, kleine Stellen höherer Orientierung. Diese Stellen häufen sich in der Regel in einem relativ engen Probenbereich (Abb. 9).

Abb. 9. Makroskopisch noch nicht erkennbare Stellen hoher Orientierung, im polarisierten Licht. Unverstreckte Probenteile hell

Dieser Probenbereich weist dann auch meist eine gerade eben nachweisbare Querschnittsverringerung auf. Man wird sich fragen, weshalb in einem Probenbezirk sehr viele solcher Fließgebiete liegen, da doch die Fließkeimbildung insgesamt statistisch ausgelöst wird.

Da jede reale Probe einen kleinsten Querschnitt hat, ist dort die elastische Beanspruchung während der Verstreckung am größten. Daher entstehen an dieser Stelle etwas mehr Fließkeime als an anderen.

Experimentell war diese Aussage einfach zu bestätigen. Proben, deren Querschnitt an einer Stelle durch vorsichtiges Abschaben um etwa 0,1% verkleinert wurde, zeigten die ersten im Polarisationsmikroskop beobachtbaren Fließgebiete genau in diesem künstlich verringerten Querschnitt. Interessanterweise kommt es auch vor, allerdings sehr selten, daß sich zwei solcher Fließzentren beobachten lassen.

Mit weiterer Dehnung wachsen die Fließgebiete, vereinigen sich und werden schließlich — meist sehr plötzlich — an einer Stelle der Probe sichtbar. Die Zug-Dehnungskurve fällt vom Maximum rasch auf kleinere Zugkraftwerte ab. Ein derart rascher Rückgang der Zugkraft ist ohne Annahme einer visko-elastischen Progressivreaktion nicht zu erklären. In der Regel entsteht nunmehr die Einschnürung der Probe, die deutlich von den Kanten her (bei Proben eckigen Querschnittes) erfolgt. Das sichtbare Fließgebiet läuft schnell über den ganzen Querschnitt zusammen (meist schmale Bahnen, 45° zur Längsrichtung geneigt). Die visko-elastische Reaktion im Kleinen hat also immer größere Gebiete des molekularen Gefüges erfaßt. Die einzelnen lokalen Fließstellen haben sich zu makroskopisch sichtbaren Fließgebieten ausgewachsen, die sich zu einer einheitlichen Fließzone über den Probenquerschnitt vereinigen. Die Reaktionszone ist auf die Grenze zwischen bereits orientierten und noch nicht orientierten Segmenten beschränkt. Sobald sich also das Fließgebiet über den ganzen Probenquerschnitt erstreckt, gibt es nur noch zwei Fließzonen, in denen die visko-elastische Verformung weiterläuft.

Von nun an setzt sich die Verformung bei Dehnung mit konstanter Geschwindigkeit als stationärer Prozeß fort. In der sichtbaren Fließzone finden pro Zeiteinheit immer die gleichen Umsätze von mechanischer Energie in Reibungswärme und Verstreckungswärme statt. Zwischen der Deformation und der in Gang befindlichen visko-elastischen Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht ein. Der Vorgang vollzieht sich mit konstanter Zugkraft (Bild der sukzessiven Erweichung).

Von dem Augenblick an, in dem die erste makroskopische Fließstelle an der Probe beobachtbar wird, besteht unmittelbarer Wärme-Kontakt zwischen erweichten orientierten Probenstücken und der kälteren Umgebung. Auf Grund der Wärmeleitung in die Umgebung, die nun möglich ist, friert der erreichte Orientierungszustand der verstreckten Teile ein. Dieser Vorgang spielt sich relativ rasch ab, da die Erweichungstemperatur eben nur gerade erreicht oder nur wenig überschritten ist. Die äußeren Probenteile frieren dabei am ehesten ein. In dem Maße, wie nun bereits eingefrorene verstreckte Probenteile existieren, wird die Wärmeleitung in diese jetzt kälteren Stellen eine zusätzliche, einem Grenzwert zustrebende, schnellere Abkühlung des von

der Fließzone überwanderten Materials bedingen.

In der Fließzone wird laufend so viel elastische Spannung abgebaut, daß sich ein stationärer Zustand zwischen Segmentorientierung, der dadurch bedingten Wärmeentwicklung und deren teilweiser Ableitung in die als nächste zu erweichenden Nachbargebiete des molekularen Gefüges einstellt. Die Wärmeleitung bzw. die Temperaturleitfähigkeit im Material und die äußere treibende Kraft, also die mechanische Deformation der Probe, sind die bestimmenden Parameter. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Verlaufes der Kaltverstreckung von der Verformungsgeschwindigkeit bestätigen dies. Die Diskussion dieser Zusammenhänge wird an anderer Stelle erfolgen.

Aus dieser Aussage ergibt sich eine Reihe von Konsequenzen:

Die bisherige Betrachtung des molekularkinetischen Bildes der Kaltverstreckung von Hochpolymeren und des phänomenologischen Erscheinungsbildes zeigen deutlich, daß die Initiierung des Prozesses ein wichtiger Punkt für die Diskussion sein dürfte. Der anschließende stationäre Vorgang muß die Folge des Anfangsprozesses sein. Man wird sich zweckmäßig fragen, ob das hier gegebene Bild der Initiierung des Vorganges in vollem Umfange den experimentellen Befunden gerecht wird. Eine Konsequenz des Bildes ist z. B. die Aussage, daß für jede Verformungsgeschwindigkeit unter sonst konstanten Versuchsbedingungen stets eine untere Temperaturgrenze für die Durchführbarkeit der Kaltverstreckung an einem hochpolymeren Material existieren muß. Mit abnehmender Temperatur werden die mittleren statistischen Energieschwankungen im Material geringer. Die zur zeitweiligen Erweichung eines Jenckel-Käfigs ausreichenden örtlichen Energiezustände sind statistisch unwahrscheinlicher. Es muß also eine Temperatur geben, unterhalb der für eine bestimmte Verformungsgeschwindigkeit nicht mehr hinreichend viele Fließkeime in der Probe auftreten. Anders gesagt, die Zugspannung steigt in der Probe zeitlich so rasch an, daß die zu selten erfolgende Bildung von Fließkeimen kaum eine entsprechende visko-elastische Abbaureaktion der mechanischen Spannung einleiten kann. Die kritische Beanspruchung wird überschritten, die Probe reißt.

Die Versuche bestätigen dies: Es existiert für jede Verformungsgeschwindigkeit und für jedes spezielle hochpolymere Material eine untere Temperaturgrenze, unterhalb der die Kaltverstreckung als stationärer Vorgang nicht mehr erreichbar ist. Die Proben reißen vor dem Erreichen des Zugkraftmaximums in der Zug-Dehnungskurve oder spätestens in dem Augenblick, in dem die Zugkraft nicht weiter zunimmt. Für das nachchlorierte Polyvinylchlorid wurden bei drei verschiedenen Versuchsgeschwindigkeiten diese unteren Grenztemperaturen ermittelt (Tab. 3).

Tabelle 3

Untere Grenztemperaturen für nachchloriertes Polyvinylchlorid (in ° C)

Verformungsgeschwindigkeit (cm/sec)	Probenquerschnitt (cm^2)		
	q_1 $8{,}4 \cdot 10^{-4}$	q_2 $3{,}6 \cdot 10^{-3}$	q_3 $7{,}76 \cdot 10^{-3}$
v_1 $0{,}51 \cdot 10^{-2}$	20	20	20
v_2 $1{,}50 \cdot 10^{-2}$	35	35	35
v_3 $2{,}76 \cdot 10^{-2}$	40	40	40

Mit einem Kunstgriff läßt sich die untere Temperaturgrenze jedoch unterschreiten:

Man kann z. B. ein Polyvinylchloridband des Querschnittes q_3 (siehe Tab. 4) mit der Verformungsgeschwindigkeit v_1 (siehe Tab. 4) bei 30° C Versuchstemperatur soweit verstrecken, daß gerade die Einschnürung des Probenquerschnittes mit einem deutlich sichtbar verstreckten Gebiet (zwei Fließzonen) auftritt, und dann das Band entspannen. Die Probe wird auf minus 20° C abgekühlt. Für die angegebenen Versuchsbedingungen liegt das Material damit an sich 40° C unterhalb der Temperaturgrenze für die Verstreckbarkeit vor. Trotzdem läßt sich die Probe mit derselben Verformungsgeschwindigkeit v_1 bei dieser tiefen Temperatur ohne Schwierigkeiten weiterverstrecken.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist mit dem gegebenen molekular-kinetischen Bild einfach und führt zu weiteren Aussagen: Für den Ablauf eines molekularen Umlagerungsprozesses sind die energetischen und die sterischen Verhältnisse entscheidend. Entweder wird im vorliegenden Falle ein Kettensegment energetisch so stark angeregt, daß es die sterische Behinderung der Nachbarschaft überwinden kann, oder die sterische Behinderung ist soweit reduziert, daß die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel niedriger liegen kann. Im Normalfall werden beide Bedingungen gekoppelt sein. Nun liegt bei dem obigen Versuch eine Probe vor, die bereits zwei Fließzonen aufweist. Beide Fließzonen sind zunächst ebenso wie die Probe eingefroren. Im Grenzgebiet zwischen noch nicht orientierten und bereits orientierten Segmenten, also am „vorderen Rand" der eingefrorenen Fließzonen ist der Dichtegradient im Material am größten, und zwar sind die orientierten Kettenmoleküle dicht gepackt. In dieser Übergangszone müssen entsprechend

der Dichtedifferenz „freie Räume", „Fehlstellen" vorhanden sein. Wird die Probe erneut gedehnt, dann können gerade die in der Übergangszone liegenden Segmente besonders leicht zu Fließkeimen werden (im geschilderten Sinne).*) Auf Grund der sterischen Erleichterung für die molekularen Umlagerungen in der eingefrorenen Fließzone werden also erheblich kleinere mittlere Schwankungen der Energie ausreichen, um die vorgebildeten Fließkeime erneut zu erweichen. Daher kann auch die Kaltverstreckung erheblich unterhalb der jeweiligen Grenztemperatur erneut anlaufen. Allerdings muß wohl eine weitere, tiefer gelegene Temperaturgrenze existieren, unterhalb der auch bereits vorgebildete Fließkeime die erneute Initiierung der Kaltverstreckung nicht mehr gestatten.

Damit wurde eine rein sterisch bedingte anomale Initiierung der Kaltverstreckung besprochen. Ebenso kann man unterhalb der unteren Temperaturgrenze energetisch initiieren.

Eine normale ungeordnete Materialprobe wird wieder unterhalb der versuchsbedingten Grenztemperatur kaltverstreckt. Sie reißt, weil eben die Keimbildung nicht in genügendem Maße oder nicht rasch genug zu erzwingen ist. Berührt man aber die Probe im geeigneten Augenblick, etwa gegen Ende des energie-elastischen Bereiches, an einer Stelle kurz mit einem warmen Draht oder bestrahlt sie kurze Zeit in einem schmalen Bereich über den ganzen Querschnitt mit ultrarotem Licht (andere Anregungen sind ebenfalls möglich), so bildet sich dort sofort die Einschnürung aus.

Alle diese Versuche unterstützen das hier entwickelte molekularkinetische Bild des Anlaufs der Verstreckung.

Selbstverständlich wirkt sich auch im normalen Temperaturbereich (also zwischen der jeweiligen unteren Temperaturgrenze, und der Erweichungstemperatur) der Kaltverstreckung eine energetische oder sterische Voraktivierung auf die Fließkeimbildung aus. Die normalerweise erforderlichen Energiebeträge zur Initiierung werden entsprechend herabgesetzt.

Das läßt sich am besten wieder an einem experimentellen Beispiel erklären. Abb. 10 zeigt eine Zug-Dehnungskurve, die wie folgt entstanden ist: die Kaltverstreckung einer Polyvinylchloridprobe wurde beim ersten sichtbaren Erscheinen eines Fließgebietes plötzlich unterbrochen, gleichzeitig wurde das Band entspannt. Nachdem die Fließzonen wieder auf die Versuchstemperatur angeglichen waren, wurde unter gleichen Bedingungen erneut verstreckt. Das Wie keringangkommen des Vorganges erfordert, wie man am viel kleineren zweiten Zugkraftmaximum deutlich erkennt, wesentlich weniger mechanische Arbeit als bei der ersten Verstreckung. Diese Unterbrechung wurde noch mehrmals wiederholt. Bei 150% relativer Verlängerung, also nach der dritten Unterbrechung, hatten die Fließzonen die Probe durchlaufen. Der dritte Anlaufvorgang

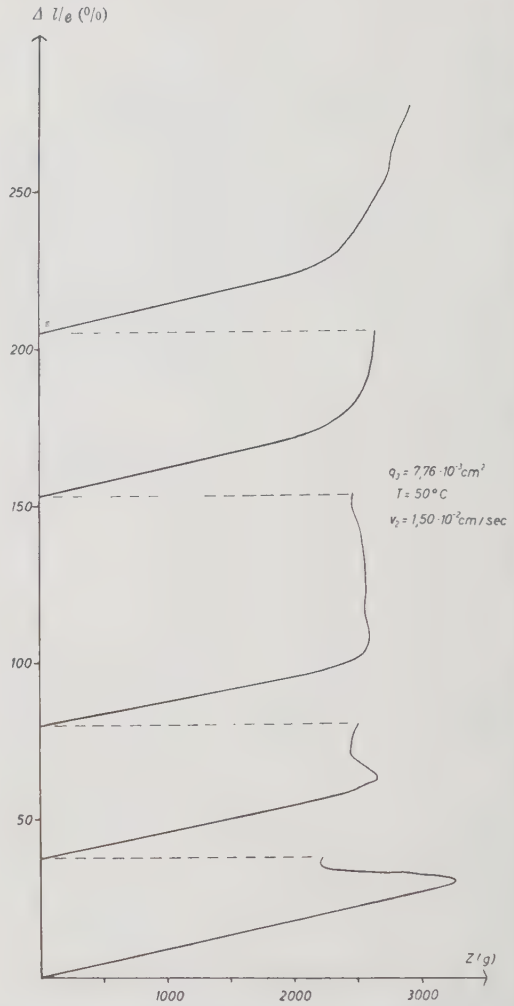


Abb. 10. Zugdehnungskurve einer unterbrochenen Kaltverstreckung von Polyvinylchlorid (Erklärung s. Text)

erfolgte, als bereits $^2/_3$ der Probe in den verstreckten Zustand übergeführt waren. Hier lagen also zwei vollausgebildete eingefrorene Fließzonen vor. An diesem Beispiel wird auch qualitativ der Einfluß einer sterischen Voraktivierung oder sterischen Vorbildung von Fließkeimen gegenüber dem ungestörten Zustand zu Beginn der ersten Verstreckung besonders deutlich.

Es liegt nahe, das Zugkraftmaximum in der Zug-Dehnungskurve unter diesen Gesichtspunkten als mechanische Leistung zur Initiierung des Kaltverstreckungsvorganges zu diskutieren. Derartige Auswertungen liegen vor, doch gehen die daraus folgenden Schlüsse über die hier gestellte Aufgabe hinaus.

Als Beispiel für energetische Voraktivierung der Fließkeimbildung sei übrigens auch die Form der technischen Durchführung der Kaltverstreckung erwähnt. Die aus der Spinndüse kommenden Polyamidfäden z. B. laufen über eine Rolle (Galette), von dort über einen sog. Finger zu einer nächsten Rolle.

*) Fehlstellen im molekularen Gefüge des unbeanspruchten Materials haben offensichtlich überhaupt für die erstmalige Fließkeimbildung bei der Kaltverstreckung eine nicht unerhebliche Bedeutung.

Die zweite Rolle hat größere Umfangsgeschwindigkeit als die erste. Zwischen beiden spielt sich also die Kaltverstreckung des inzwischen unterkühlten Fadens ab. Wenn die Fäden nicht über den festen Metallfinger laufen, dann erfolgt die Verstreckung des Fadens erfahrungsgemäß nicht einwandfrei. Der Grund hierfür ist offensichtlich die fehlende Reibungswärme, die an dem Metallfinger auftritt.

Nach der Diskussion des stationären Prozesses und dessen Initiierung bleibt zu fragen, was geschieht in den bereits verstreckten und in den noch unverstreckten Probenteilen während des Verformungsvorganges. Hier zeigen Doppelbrechungs-, Dichte- und Querschnittsmessungen zwar geringe aber eindeutig nachweisbare Änderungen der Meßgrößen an.

In den noch unverstreckten Probenteilen sind während des stationären Prozesses molekular-kinetisch im Prinzip dieselben Verhältnisse maßgebend wie bei der Initiierung der Kaltverstreckung. Es werden also weiter vereinzelt Fließkeime entstehen und vielleicht auch in gewissem Maße wachsen. Aber nur ganz selten bildet sich im noch unverstreckten Teil ein zweites Fließgebiet aus. Da die Zugkraft im konstanten Bereich der Zug-Dehnungskurve wesentlich kleiner ist als im vorhergehenden Zugkraftmaximum, reicht die mechanische Spannung im Material nicht aus, die Fließkeimbildung in beträchtlichem Maße zu erzwingen. Auf Grund der entsprechenden visko-elastischen Reaktion in der Fließzone befinden sich die noch unverstreckten Probenteile ja praktisch im gleichen Beanspruchungszustand wie am Ende des Hookeschen Bereiches. Daher kann in den ungeordneten Probenteilen eine visko-elastische Verformung nur in beschränktem Umfange stattfinden.

Von größerer Bedeutung ist die Diskussion der Verhältnisse im bereits verstreckten Teil einer Materialprobe während der Verformung, weil dieser verstreckte Zustand erhalten bleibt, während der unverstreckte schließlich verschwindet. Sobald ungeordnete Kettenmoleküle von einer Fließzone überwandert worden sind, liegen sie mit einer gewissen mittleren Orientierung vor und frieren in diesem Zustand entsprechend der Wärmeableitung nach außen mehr oder minder rasch ein. Die während der Wanderung der Fließzonen an der Probe liegende konstante mechanische Kraft ruft aber im bereits verstreckten Teil, der im wesentlichen wieder eingefroren ist, eine gewisse weitere visko-elastische Verformung hervor. Dabei ist zu beachten, daß die Zugspannung auf Grund des kleineren Querschnittes im verstreckten Probenstück höher ist als im unverstreckten. Vororientierung bedingt immer eine Anisotropie weiterer Platzwechsel (18). Durch Energiefluktuationen werden auch hier statistisch verteilt hinreichend große Komplexe von monomeren Resten erneut erweicht und so weitere Umlagerungen von Segmenten, die zu verstärkter Orientierung der Ketten führen, ablaufen. Wie man aus den Querschnitts- und Dichtemessungen im verstreckten Probenteil schließen kann, geht diese visko-elastische Nachverformung in unerwartet starkem Maße vor sich. Damit erklärt sich auch die Tatsache, daß die Temperatur des verstreckten Probenteiles während der Verformung nicht vollständig auf die der Umgebung zurückgeht (Abb. 7). Unterbricht man die Kaltverstreckung einer Probe, bringt das Material wieder auf die konstante Temperatur und verstreckt erneut, dann stellt man im bereits verstreckten Teil wieder eine geringe Temperaturerhöhung fest; d. h. die visko-elastische Nachreaktion kommt wieder in Gang. Die vorhandene Orientierung muß offenbar die Platzwechsel im Material stark erleichtern, weil sonst unter den Verformungsbedingungen der stationären Verstreckung kaum eine so ausgeprägte visko-elastische Nachverformung zu erwarten wäre. An der Probenstelle, an der zuerst ein Fließgebiet aufgetreten war, geht die visko-elastische Nachreaktion also zeitlich am längsten vonstatten. Daher zeigt diese Stelle die größte Dichte, den kleinsten Querschnitt und die stärkste Orientierung. Der Gradient dieser Meßgrößen innerhalb des verstreckten Probenteiles ist unmittelbar hinter der Fließstelle besonders klein.

Diese visko-elastische Nachreaktion des verstreckten Materials setzt sich natürlich auch dann noch fort, wenn die Fließzonen die ganze Probe durchlaufen haben. Damit ist der stationäre Vorgang der Kaltverstreckung beendet, und die Zugkraft beginnt anzusteigen. Die Zahl der eintretenden Umlagerungen reicht in zunehmendem Maße nicht mehr aus, die weitere Dehnung der Probe zu kompensieren. Dadurch erhält die mechanische Beanspruchung des Materials wieder zunehmend energetischen Charakter. Die Zug-Dehnungskurve steigt zu größeren Kraftwerten. Oberhalb einer bestimmten Grenze reißt die Probe schließlich.

Das erfolgt immer an der Stelle, an der die erste Fließstelle aufgetreten war, die also auch zeitlich am längsten verstreckt und damit am höchsten orientiert vorliegt. So wurde bei über 350 Versuchen an verschiedenen hochpolymeren Substanzen in über 70% aller Fälle die Bruchstelle am Orte des längsten Fließens gefunden. Da der Bruchvorgang auch fehlstellenabhängig ist, kann kein hundertprozentiges Ergebnis erwartet werden. Dieser Befund widerspricht scheinbar der üblichen Tatsache, daß die elastische Bruchgrenze mit der Orientierung ansteigt. Die Nachreaktion ist bei der Weiterverstreckung der Probe in den Teilen am stärksten, die noch am wenigsten versteift sind, bzw. die noch nicht sehr lange vom unverstreckten in den verstreckten Zustand überführt worden sind. Das beweist der zunehmende Ausgleich des Querschnittes, der Dichte und der Orientierung über die ganze Probenlänge durch die Weiterverstreckung. Dieser Ausgleich ist aber niemals vollständig, sondern nur graduell. Man erhält also auch durch extrem lange geführte Nachreaktion nie eine völlig homogen verstreckte Probe. Die Versteifung der Ketten ist bei den am stärksten orientierten Molekülen am größten. Gleichzeitig ist der Probenquerschnitt an dieser Stelle auch immer etwas geringer, weil eben die Dichte hier ebenfalls am größten ist. Daher muß an dieser Stelle schließlich der Bruch erfolgen; denn an allen anderen Stellen der Probe hat das Material immer noch eine gewisse, wenn auch sehr wenig bevorzugte Möglichkeit zu Platzwechseln.

Erfolgt die Verformung nicht zwischen zwei festen Einspannbacken, sondern bei kontinuierlicher Führung etwa zwischen zwei Galetten verschiedener Umdrehungszahl, so läßt sich homogene Verstreckung erreichen. Dieser Verstreckungszustand entspricht aber aus praktischen Gründen nie der maximalen Orientierung, die man unter sonst gleichen Bedingungen bei Dehnung bis zum Bruch erreicht. Man kann das leicht an kontinuierlich verstreckten Polyamidfasern usw. nachweisen; denn diese lassen stets noch eine erhebliche weitere Dehnung zu.

Nachdem der Ablauf der Kaltverstrekkung an Hand eines molekular-kinetischen Bildes diskutiert worden ist, seien die Voraussetzungen dafür nochmals zusammengestellt:

a) Der Begriff des Segmentes und seine Fähigkeit, Platzwechsel zwischen zwei (dynamischen) Haftpunkten durchzuführen.

b) Der Begriff visko-elastisch.

c) Die experimentell gesicherte Annahme, daß unterhalb der Erweichungstemperatur statistische Umlagerungen ganzer Kettenmolekülstücke praktisch unmöglich sind.

d) Die Vorstellungen über zeitliche und örtliche Energieschwankungen in der Materie.

e) Die Begriffe über aktivierten Platzwechselprozeß.

f) Die (experimentell nachgewiesene) Anisotropie gesteuerter Platzwechsel.

Diese Vorstellungen werden heute auch sonst allgemein verwendet.

Schließlich läßt sich nun auch die Ursache für die große praktische Bedeutung der Kaltverstreckung von hochpolymerem Material angeben. Sie besteht darin, daß der erreichte Orientierungszustand des um eine bestimmte Länge kaltverstreckten Materials bedeutend größer sein dürfte als der bei gleicher Dehnung oberhalb der Erweichungstemperatur des Materials erreichbare. In der sehr schmalen Fließzone (siehe Tab. 2) wird an nur relativ kurzen Kettenteilen eines Fadenmoleküls gegenüber den nicht an der visko-elastischen Reaktion beteiligten eine extrem hohe Orientierung erzwungen, die sofort anschließend stabil eingefriert. Erstreckt sich dagegen die Orientierung über die gesamte Probenlänge, wie es oberhalb der Erweichungstemperatur der Fall ist, so wird bei gleicher Gesamtdehnung nur eine entsprechende mittlere und daher für das einzelne Segment wesentlich geringer ausgeprägte Ausrichtung erreicht. D. h., oberhalb der Erweichungstemperatur muß man also das Material viel stärker dehnen, um denselben Orientierungszustand im Kleinen zu erreichen, als bei der Kaltverstreckung. Abgesehen davon sind bei der Warmreckung bis zu extrem hohen Verstreckungsgraden Abgleitvorgänge (Fließerscheinungen) nicht vermeidbar, was bei der Kaltverstreckung unter normalen Bedingungen nicht der Fall ist. Damit bedeutet die Warmreckung des hochpolymeren Materials bis auf gleiche Orientierungszustände, wie sie bei der Kaltverstreckung erreicht werden, auch eine stärkere Querschnittsverkleinerung.

e) Definition des Begriffes Kaltverstreckung

Nach der phänomenologischen Beschreibung und der molekular-kinetischen Diskussion der Kaltverstreckung ist nun auch eine schärfere Definition des Vorganges möglich.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Ausdruck Kaltverstreckung im strengen Sinne des Wortes für den Verformungsprozeß unzutreffend ist. Er besagt nur, daß der Verformungsvorgang scheinbar unterhalb der Erweichungstemperatur durchgeführt wird.

Die Definition der Kaltverstreckung von Hochpolymeren ist zunächst auf zwei Arten möglich.

1. Im makroskopischen Sinne:

Kaltverstreckung ist eine Zug-Dehnungsverformung unterhalb einer Transformationstemperatur, bei der unter partieller suk-

zessiver vorübergehender Erwärmung des Materials eine bleibende stark orientierte Struktur erreicht wird.

2. Im molekular-kinetischen Sinne:

Mechanische Spannung erzwingt unterhalb einer Transformationstemperatur kontinuierlich die partielle, sukzessive Erweichung der Kettenmoleküle, örtlich gekoppelt mit erzwungenen, gesteuerten Platzwechseln der Segmente als viskoelastische Reaktion. Das rasche Wiedereinfrieren der parallelisierten Kettenmoleküle führt zu bleibenden Orientierungszuständen.

Zur zusammenfassenden Beschreibung des Phänomens wird man beide Fassungen gemeinsam benutzen und eine thermodynamische Definition zufügen müssen.

IV. Die Einordnung der Kaltverstreckung in das allgemeine Zug-Dehnungsverhalten der Hochpolymeren

Bisher galt die Kaltverstreckung als Sondererscheinung im allgemeinen Zug-Dehnungsverhalten der Hochpolymeren. Die vorstehenden Experimente und Überlegungen zeigen, daß es sich um einen physikalischen Vorgang handelt. Eine Abhängigkeit von der speziellen chemischen Konstitution der hochpolymeren Substanzen mag mehr oder minder deutlich ausgeprägt auftreten. Der physikalische Grundvorgang ist aber in allen Fällen derselbe.

Die Kaltverstreckung ist in starkem Maße von den Verformungsbedingungen und dem physikalischen Ausgangszustand der Proben abhängig. Wie weiter unten noch näher ausgeführt wird, lassen sich z. B. verschiedene makroskopische Erscheinungsformen des stationären Vorganges beobachten; gewisse Sondereffekte können das Erscheinungsbild verschleiern. Die detaillierte Diskussion dieser Zusammenhänge wird an anderer Stelle erfolgen. Im Rahmen der hier gestellten Aufgabe soll nur auf die wichtigsten aufmerksam gemacht werden.

Wie die Durchsicht der Literatur über Zug-Dehnungsverhalten beweist, ist die Kaltverstreckung keineswegs nur auf einen engbegrenzten Kreis hochpolymerer Stoffe beschränkt. Einen besonderen Fall dürfte das Polystyrol darstellen. Dieses Material ist nämlich aus dem hochorientierten Zustand heraus ebenfalls mit deutlichen Fließzonen kaltverstreckbar (20, 21, 22, 23). Eine Erklärung existierte dafür bisher nicht. Gerade das Polystyrol gilt als Beispiel einer hochpolymeren Substanz, die nach einer empirischen Regel (24, 25) — deren Stichhaltigkeit unter gewissen engen Voraussetzungen allerdings nicht zu bezweifeln ist — wegen der ausgeprägten Asymmetrie des monomeren Bausteins als typisch nicht kaltverstreckbar angesehen werden.

Die vorgenannten Experimente zeigen das Gegenteil. Nach dem hier entwickelten molekular-kinetischen Bild überrascht jedoch die Kaltverstreckbarkeit von hochorientiertem Polystyrol keineswegs.

Aus der Fülle der sonst in der Literatur zu findenden Zug-Dehnungskurven von hochpolymeren Stoffen seien einige Beispiele genannt. Das Vorliegen von Kaltverstreckung geht in diesen Fällen eindeutig aus den Verformungsbedingungen und den Zug-Dehnungskurven hervor. In keinem der nachstehenden Fälle ist jedoch bisher das Auftreten der anomalen Kurven mit der Kaltverstrekkung in Zusammenhang gebracht worden:

Gefüllter Kautschuk unter extremen Verformungsbedingungen (26).
Tiolan (27).
Trockene Viskose (28).
Gehärtetes Kasein (29).
Haare (30, 31).
Wolle (32).
Zelluloid (33).
Zellulosefasern (27).

Berücksichtigt man die starke Abhängigkeit von den Verformungsbedingungen und dem Materialzustand, womit im speziellen Falle immer die Frage der praktischen Durchführbarkeit verbunden ist, dann kann man bei der Kaltverstreckung wohl kaum mehr an einen eng begrenzten Sondereffekt denken. Man muß vielmehr vermuten, daß die Kaltverstreckung eine sehr allgemeine Verformungserscheinung der Hochpolymeren ist, eben die Verformung scheinbar unterhalb einer Transformationstemperatur.

Darauf weist auch die Analogie zwischen Verstreckungs- und Kompressionsverformung makromolekularer Substanzen unterhalb der Transformationspunkte hin. Am weichgemachten Polyvinylchlorid (34) und am Polystyrol (35) liegen Untersuchungen der Kompressionsverformung im eingefrorenen Zustand vor (Abb. 11).

Die gefundenen Spannungs-Deformationskurven entsprechen in ihrem Verlauf genau den bei der Kaltverstreckung ermittelten. Sie weisen ein Spannungsmaxi-

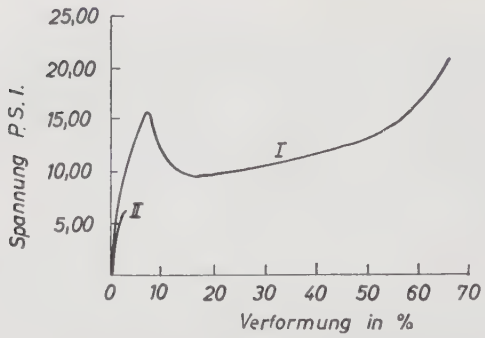


Abb. 11. Spannungs-Deformationskurve für Polystyrol, aufgenommen bei 25° C. Kurve 1 Druckbeanspruchung, 2 Zugbeanspruchung. Nach T. S. Carlswell und H. K. Nason (35). Aufnahme entnommen aus T. Alfrey „Mechanical Behavior of High Polymers" (53)

mum, einen mehr oder minder konstanten Bereich und ein erneutes Wiederansteigen der Kraft auf. Um auszuschalten, daß es sich bei dieser Gleichheit des Belastungs-Deformationsverhaltens in beiden Fällen nicht um eine zufällige Übereinstimmung handelt, wurden einige Testversuche durchgeführt:

Proben von nachchloriertem Polyvinylchlorid wurden in einem Schraubstock verschiedenen Kompressionsbelastungen ausgesetzt, deren zeitlicher Verlauf variiert wurde. Es war auf diesem Wege möglich, das Material bei entsprechender Versuchsführung ebenso zum „kalten Fließen" zu bringen wie bei der Kaltverstreckung. Die geflossenen Probenteile zeigen hohe Orientierungsdoppelbrechung, Dichtezunahme und Änderung der Probendimensionen. Durch entsprechende Führung der Druckübertragung kann man auch Proben, die nur in einer Richtung orientiert sind, erzeugen. Wird z. B. in einer Folie ein kleines in der Längsrichtung orientiertes Gebiet quer über die Breite der Folie durch Druck erzeugt, dann ist bei anschließender Verstrekkung die zur Einleitung des Vorganges erforderliche mechanische Arbeit kleiner als bei einer unbehandelten Probe. Diese vorbehandelte Probe verhält sich wie ein Band mit vollausgebildeter, eingefrorener Fließzone. Offenbar muß also die durch Kompression erreichte Orientierung der Kettenmoleküle des Materials unterhalb des Erweichungspunktes mit demselben Mechanismus ablaufen wie bei der Kaltverstreckung.

Besonders deutlich ist die Analogie zwischen Kompressionsbeanspruchung und Verstreckung von eingefrorenen Hochpolymeren hinsichtlich der Abhängigkeit des Verformungsverlaufes von den Versuchsbedingungen. So gibt es z. B. ebenfalls eine obere Geschwindigkeitsgrenze für die bruchfreie Kompressionsverformung. Die Temperaturerhöhung in dem komprimierten Material ist leichter meßbar. Daß bei der Kaltverformung von makromolekularen Substanzen in den Fließzonen im weitesten Sinne ebenfalls hohe Temperaturen erreicht werden können, beweist die Tatsache, daß mit entsprechend schneller und starker Druckbelastung die Proben u.U. in feines Pulver zerfallen und verschmort riechen. Parallelversuche an Polyamiden bestätigten diese Befunde.

Unter so allgemeinen Gesichtspunkten ergeben sich bei einer Diskussion der Kaltverstreckung von Hochpolymeren Beziehungen zu den Arbeiten A. Smekals über die athermische Plastizität der Materie (36).

Die Notwendigkeit, das Kaltverstrekkungsproblem in allgemeinerem Rahmen zu betrachten, wird besonders deutlich, wenn man die Verstreckbarkeit des Polyäthylens diskutiert. Gerade die Verstreckungseigenschaften dieses sehr einfach gebauten hochpolymeren Stoffes ist von vielen Autoren (z. B. 37, 38, 39) vor allem röntgenographisch untersucht worden. Bei der Verstreckung schnüren sich die Polyäthylenproben ein, sie zeigen Fließzonen. Die zugehörige Zug-Dehnungskurve gleicht in ihrem Verlauf genau einer charakteristischen Kaltverstreckungskurve.

Das Polyäthylen liegt für diese Versuche stets in partiell-kristallinem Ausgangszustand vor. Durch die Verstreckung ändert sich vor allem die Orientierung der Kristallite. Das zunächst in Bezug auf die kristallinen Bereiche mehr oder minder ungeordnete geht in ein in der Verformungsrichtung hochorientiertes partiell-kristallines System über. Das Erweichungsintervall (der amorphen Bereiche) des Polyäthylens liegt nach Literaturangaben zwischen — 60 und — 80° C. Daher ist bei der Kaltverstreckung von Polyäthylen von einer Verformung im kalten Zustande — d. h. unterhalb der Erweichungstemperatur — zunächst keine Rede; denn die Experimente werden stets oberhalb dieser Erweichungstemperaturen durchgeführt. Es handelt sich also exakter um eine Warmreckung. Der Begriff Kaltverstreckung wird aber trotz dieser Tatsache auf Grund der Analogie zum Verhalten z. B. von den Polyamiden (Fließzone) auch hier angewendet. Das geschieht, wie im folgenden gezeigt wird, völlig zu Recht, allerdings streng nur im Sinne der vorstehend gegebenen Definitionen des Begriffes Kaltverstreckung und der Verallgemeinerung des Begriffes:

Die durch die Temperatur bestimmte partielle Kristallinität des Polyäthylens oberhalb der Erweichungstemperatur zwingt dem Verformungsvorgang den typischen Kaltverstreckungscharakter auf. Die anfänglich mehr oder minder ungeordnet liegenden Kristallite können sich jedoch niemals, wie es verschiedentlich angenommen wurde, in ihrer amorphen Umgebung während der Verstreckung mit ihrer Längsachse

in die Verformungsrichtung drehen. Vielmehr schmelzen diese Kristallite während der Verstreckung in der Fließzone auf, deren Initiierung in völlig analoger Weise, wie im Falle eines amorphen Hochpolymeren unterhalb der Erweichungstemperatur, stattfindet. Die Kettenmoleküle orientieren sich auf Grund der anliegenden Zugspannung. Anschließend kühlt sich das Material wieder auf die Versuchstemperatur ab. Dabei kristallisiert das jetzt orientierte molekulare Gefüge entsprechend der Versuchstemperatur erneut. Die Kristallite wachsen jedoch nun mit bevorzugter Orientierung in der Verformungsrichtung. Da der sich einstellende Kristallisationsgrad im wesentlichen nur durch die Temperatur bestimmt ist und diese vor und nach der Verstreckung dieselbe ist, darf kein wesentlicher Unterschied im Kristallinitätsgrad, allenfalls eine gewisse, aber geringe Erhöhung, zwischen ungerecktem und gerecktem Polyäthylen zu erwarten sein.

Tatsächlich ist nach F. P. Reding (40) der röntgenographisch bestimmte Kristallinitätsgrad im Polyäthylen vor und nach der Kaltverstreckung derselbe. (Nach W. M. D. Bryant dagegen steigt er allerdings durch die Kaltverstreckung an (8).

Es ist auch nachgewiesen, daß Sphärolite bei der Kaltverstreckung in langgestreckte Formen übergehen, nicht aber in die reine Stäbchenform umschmelzen. Auch dies ist mit dem hier entwickelten Bild ohne Schwierigkeiten zu erklären. Die Fließzone kann, wie die Experimente zeigen, erheblich schmaler als der Durchmesser eines Sphärolits sein. Der einzelne Kristallit wird von der Fließzone also sukzessiv durchwandert, so daß seine Sphärolitstruktur nicht völlig aufgehoben werden kann, sondern nur eine Verzerrung in längliche Form erfolgen kann.

Im Falle des Polyäthylens ist die Transformationstemperatur demnach die Schmelztemperatur der Kristallite. Diese wird wiederum durch Umwandlung von mechanischer Energie mittels Reibung in Wärme erreicht.

Obwohl also die „Kaltverstreckung" des Polyäthylens oberhalb der Erweichungstemperatur des amorphen Zustandes vor sich geht, handelt es sich physikalisch um denselben Vorgang. Nur muß die Verformung unterhalb des Schmelzintervalles der kristallinen Bereiche stattfinden. Der Begriff Kaltverstreckung besteht also für die Deformation von Hochpolymeren unterhalb gewisser charakteristischer Tranformationsintervalle zurecht. Auf dieser Basis läßt sich schließlich auch der zuerst von W. M. D. Bryant behandelte redrawing-Effekt am Polyäthylen einfach erklären (8).

Die gleiche Betrachtung trifft auf die Vorgänge des Zug-Dehnungsverhalten bei erstmaliger Verstreckung von lange gelagertem und daher partiell kristallisiertem Naturkautschuk zu. Es wird verständlich, warum bei anschließender Wiederholung der Verstreckung derselben Kautschukprobe die zunächst auftretende, für die Kaltverstreckung charakteristische Zug-Dehnungskurve nicht wieder erhalten werden kann (41, 42), (Abb. 12): Oberhalb der Erweichungstemperatur des Naturkautschuks ist nämlich die Geschwindigkeit der partiellen Kristallisation zu gering, um noch während der Deformation eine merkliche erneute Kristallitbildung zu ermöglichen. Daher bleibt auch die Gestalt der verstreckten Kautschukprobe nach Fortfall der Deformationskraft nicht — wie im Falle des Polyäthylens — erhalten.

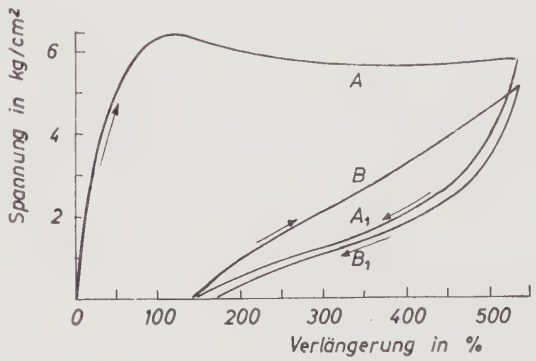


Abb. 12. Spannungs-Dehnungskurven von Naturkautschuk A, B Dehnungskurven; A_1, B_1 Entspannungskurven. Die Diagramme stammen von L. Hock und H. Boeström (42). Aufnahme entnommen aus T. Alfrey „Mechanical Behaviour of High Polymers (43).

Der Naturkautschuk zeigt unter anderem noch im amorphen Zustand oberhalb seiner Erweichungstemperatur bei extrem hoher Dehnung typische Zug-Dehnungskurven, wie sie auch bei der Kaltverstreckung gefunden werden (vgl. hierzu R. Houwink (44)). Auch dieser experimentelle Befund erklärt sich im Rahmen der hier vorgeschlagenen Verallgemeinerung des Kaltverstreckungsbegriffes, worauf aber hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll.

Alle diese gut untersuchten Beispiele beweisen sowohl die Allgemeinheit des Phänomens der Kaltverstreckung als auch dessen Bedeutung für das allgemeine Zug-Dehnungsverhalten der Hochpolymeren.

V. Weitere experimentelle Ergebnisse

Dieses Kapitel enthält die Aufzählung und Zusammenstellung der dieser Arbeit zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse, insbesondere die systematischen Untersuchungen an nachchloriertem Polyvinylchlorid.

Die Abb. 13 bis 21 zeigen die Zug-Dehnungsfelder bei drei Verformungsgeschwindigkeiten und für drei Probenquerschnitte (Foliendicken) im Bereich zwischen der jeweiligen unteren Temperaturgrenze und der Erweichungstemperatur. Für die Kombination der Meßbedingungen gilt zur Bezeichnung der Zug-Dehnungsfelder das nachstehende Schema.

Tabelle 4
Bezeichnungsschema

Verstreckungsgeschwindigkeit (cm/sec)	Probenquerschnitt (cm^2) (Probenlänge = 2,50 cm Probenbreite = 0,40 cm)		
	q_1	q_2	q_3
	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}76 \cdot 10^{-3}$
v_1 $0{,}51 \cdot 10^{-2}$	I	II	III
v_2 $1{,}50 \cdot 10^{-2}$	IV	V	VI
v_3 $2{,}76 \cdot 10^{-2}$	VII	VIII	IX

Aus Gründen der Darstellung wurden die Kurven bei höheren Temperaturen nach etwa 7,0 cm Verlängerung abgebrochen, obwohl die Bruchdehnungen teilweise erheblich höher liegen. Einer Dehnung um 2,5 cm entspricht die relative Verlängerung um 100%. Die bei den tieferen Temperaturen auffallenden Unregelmäßigkeiten der Zug-Dehnungskurven sind auf Sondererscheinungen wie Ausbildung mehrerer Fließgebiete, Abfließen in Schollen aus der Fließzone usw. zurückzuführen.

Unter der Voraussetzung, daß der physikalische Ausgangszustand des untersuchten hochpolymeren Materials immer der gleiche ist, d. h. daß Orientierungszustand, Orientierungsrichtung in der Probe, evtl. Weichmachergehalte und Probenquerschnitt konstant bleiben, sind Temperatur- und Verformungsgeschwindigkeit die wesentlichen Variablen des Verstreckungsvorganges. Diese beiden Veränderlichen sind nicht unabhängig voneinander. Man kann z. B. experimentell durch Temperaturvariation bei konstanter Verstreckungsgeschwindigkeit denselben Ablauf des Kalt-

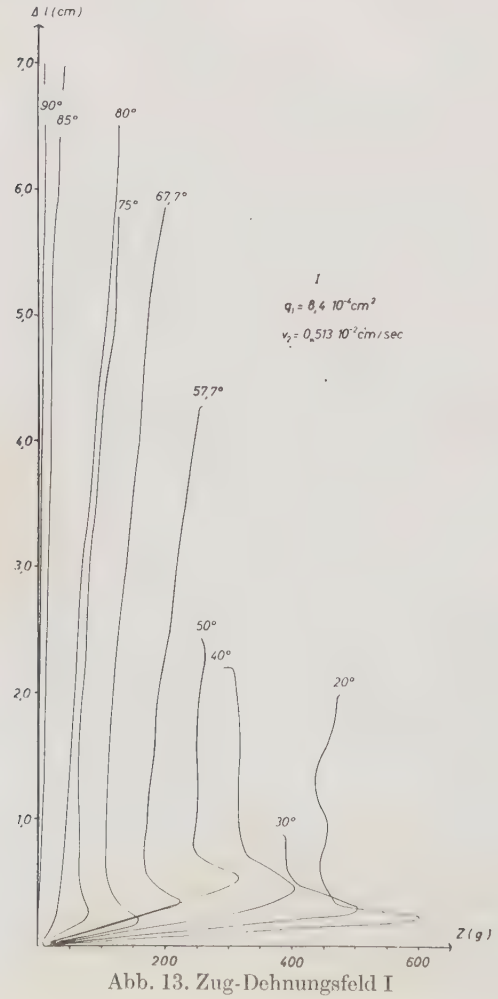


Abb. 13. Zug-Dehnungsfeld I

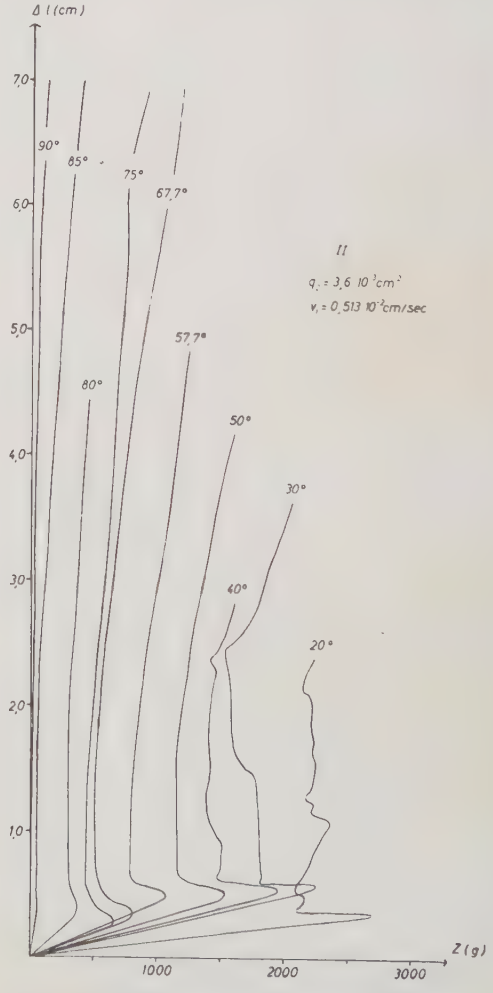


Abb. 14. Zug-Dehnungsfeld II

verstreckungsprozesses erzielen wie durch entsprechende Änderung der Verformungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur. Diese Verknüpfung ist darin begründet, daß die Variation einer Variablen sowohl den Zustand als auch die innere Kinetik des Materials beeinflußt. Gerade bei hochpolymeren Stoffen zeigt sich diese Abhängigkeit besonders ausgeprägt in dem charakteristischen Zeitverhalten (mechanisches Relaxationsverhalten). So entspricht im Falle der Kaltverstreckung z. B. die Diskussion der unteren Temperaturgrenze einer Substanz für eine bestimmte Verstreckungsgeschwindigkeit der der oberen Geschwindigkeitsgrenze für die gleiche Probe bei konstanter Temperatur. Allgemein gilt: bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit wirkt sich eine Temperaturerhöhung immer reduzierend auf alle elastischen, visko-elastischen und energetischen Meßgrößen aus und umgekehrt. Bei konstanter Temperatur lassen Erhöhungen der Verstreckungsgeschwindigkeit das Materialverhalten zu tieferen Temperaturen verschoben erscheinen. Ohne auf die entsprechenden speziellen Ergebnisse aus den Experimenten eingehen zu wollen, soll lediglich über eine Erscheinung, die gerade auf dem Zusammenspiel von innerer Kinetik und Zustand beruht, berichtet werden.

Werden gleiche Proben mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit bei steigenden Versuchstemperaturen kaltverstreckt, so beobachtet man folgendes: Von Temperatur zu Temperatur werden die Fließzonen breiter. Schließlich verschmieren sich die Übergangszonen zwischen unverstrecktem und verstrecktem Material über einem weiten Bereich der Probe. Bei noch höheren Temperaturen, die aber sämtlich noch unterhalb der Erweichungstemperatur des Materials liegen, ist makroskopisch überhaupt keine Fließ-

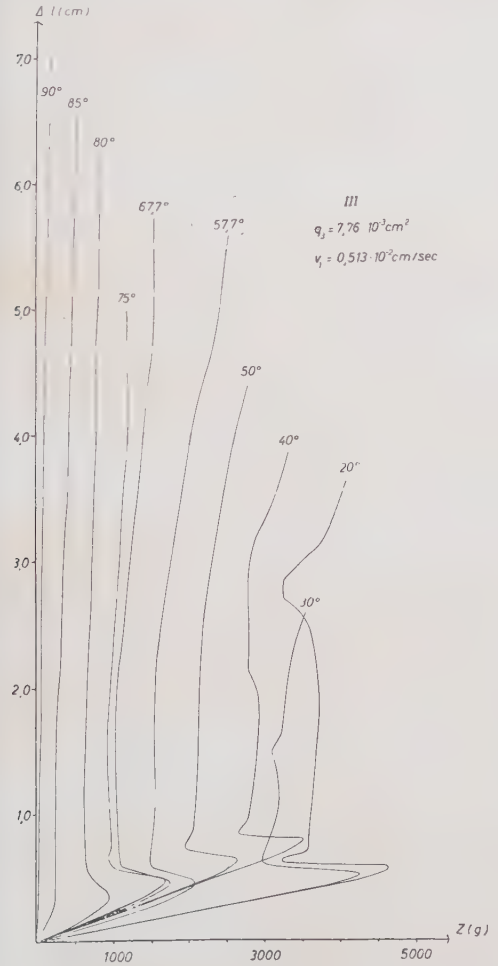


Abb. 15. Zug-Dehnungsfeld III

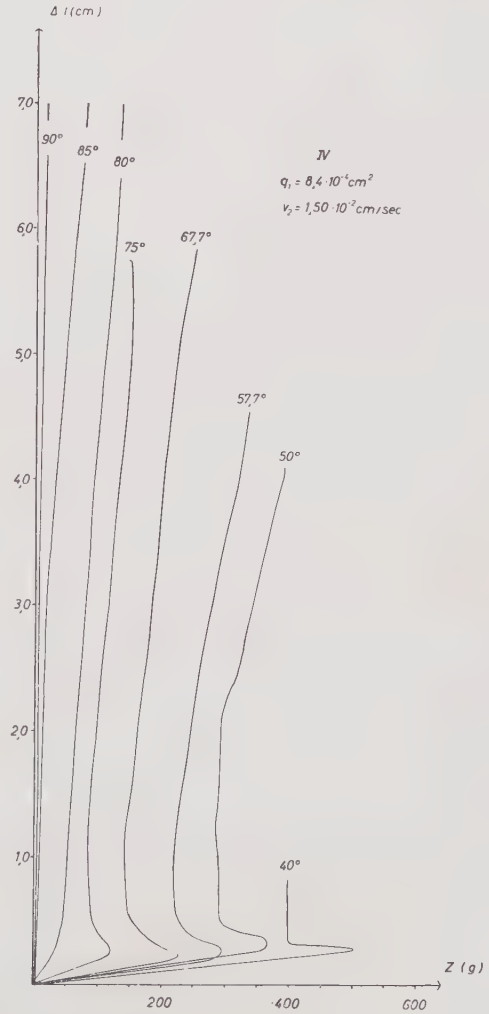


Abb. 16. Zug-Dehnungsfeld IV

zone mehr zu beobachten. Das Band schnürt sich dann langsam über einen weiten Bereich ein. Die Einschnürung verbreitert sich mit zunehmender Dehnung (Abb. 22).

Die makroskopisch heterogene Erscheinungsform der Kaltverstreckung mit schmaler Fließzone ist in eine homogene übergegangen*): Je mehr sich die Versuchstemperatur der Erweichungstemperatur nähert, umso gleichmäßiger verteilt sich die nur noch schwache Einschnürung über die ganze Probenlänge.

Daß es sich bei diesem homogenen Ablauf der Verformung auch noch um (einen anderen Typ von) Kaltverstreckung handelt, beweisen die entsprechenden Zug-Dehnungskurven. Sie unterscheiden sich im Typus nicht von den bei der heterogenen Kaltverstreckung derselben Proben gefundenen Kurven; d. h. sie weisen immer ein Zugkraftmaximum, einen Bereich konstanter Zugkraft und den erneuten Wiederanstieg der Zugkraft auf. Die Bestimmung des Probenquerschnittes, des Orientierungszustandes und der Dichte zeigen, daß auch bei der homogenen Erscheinungsform der Kaltverstreckung noch immer ein kleinster am stärksten orientierter und gleichzeitig dichtester Querschnitt auftritt, daß also die Probe niemals völlig einheitlich verstreckbar ist. Temperaturmessungen auf der Probenoberfläche ergeben beim homogenen Verlauf einen stark verschmierten, aber ebenfalls noch deutlich erkennbaren Temperaturanstieg, wenn die sehr breite Einschnürung über die Meßstelle wandert. Die Temperatur im verstreckten Bereich liegt hier jedoch wesentlich höher als bei der heterogenen Verformung.

*) Völlig homogene Verstreckung läßt sich erreichen. In Abb. 22 aus Gründen der Darstellung absichtlich nicht verifiziert.

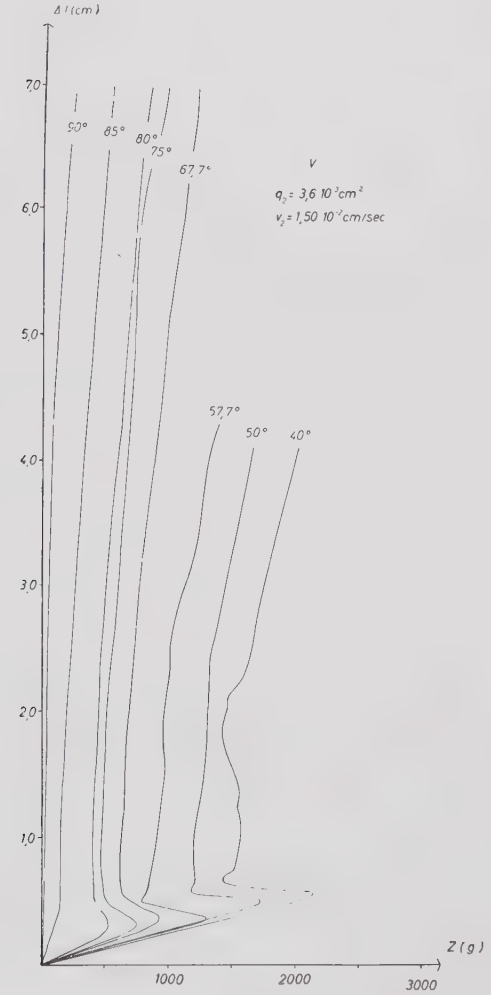


Abb. 17. Zug-Dehnungsfeld V

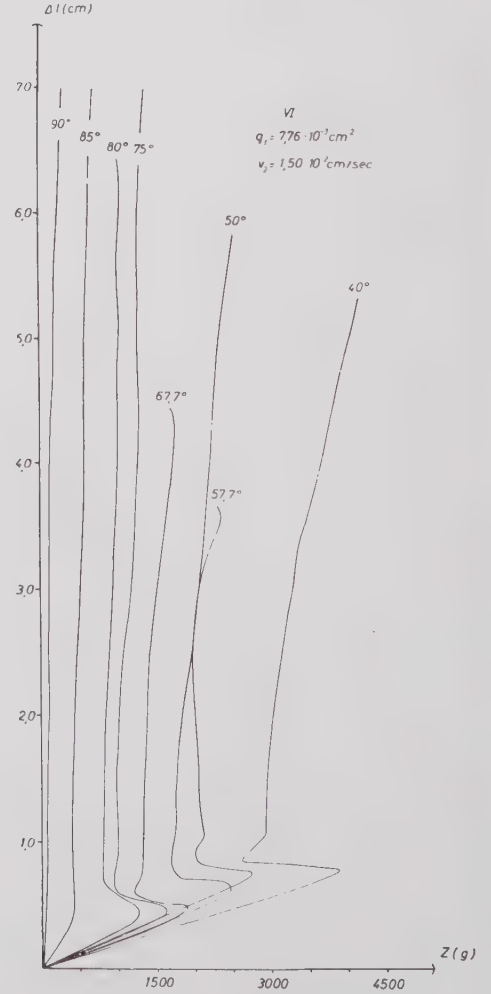


Abb. 18. Zug-Dehnungsfeld VI

Man kann nun den Übergang von heterogener zu homogener Kaltverstreckung auch bei derselben Temperatur, nämlich durch Änderung der Verformungsgeschwindigkeit, erreichen. Wird die Verstreckungsgeschwindigkeit von Versuch zu Versuch reduziert, dann beobachtet man dieselbe zunehmende Verbreiterung der Fließzonen. Unterhalb einer gewissen Verstreckungsgeschwindigkeit treten die Fließzonen schließlich überhaupt nicht mehr auf. Die Probe verformt sich dann homogen. In Tab. 5 sind die Übergangstemperaturen von heterogenem Verlauf der Kaltverstreckung zu homogenem für das nachchlorierte Polyvinylchlorid zusammengestellt.

Auf Grund der Verknüpfung von Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit über innere Parameter (Relaxationszeiten) des hochpolymeren Materials beobachtet

Tabelle 5

Übergangstemperaturen von heterogener zu homogener Kaltverstreckung (° C)

Verstreckungsgeschwindigkeit	Probenquerschnitt q_1	q_2	q_3
v_1	30	50	57,7
v_2	40	57,7	67,7
v_3	50	67,7	57

man bei der Kaltverstreckung auch eine deutliche Abhängigkeit der Erweichungstemperatur von der Verformungsgeschwindigkeit. In Abb. 23 sind die Zug-Dehnungskurven von Polyvinylchloridproben bei 80, 85 und 90° C für drei Verformungsgeschwindigkeiten zusammengestellt. Der geschwindigkeitsabhängige Übergang vom eingefrorenen in den erweichten Zustand ist am Ausbleiben des Zugkraftmaximums zu erkennen.

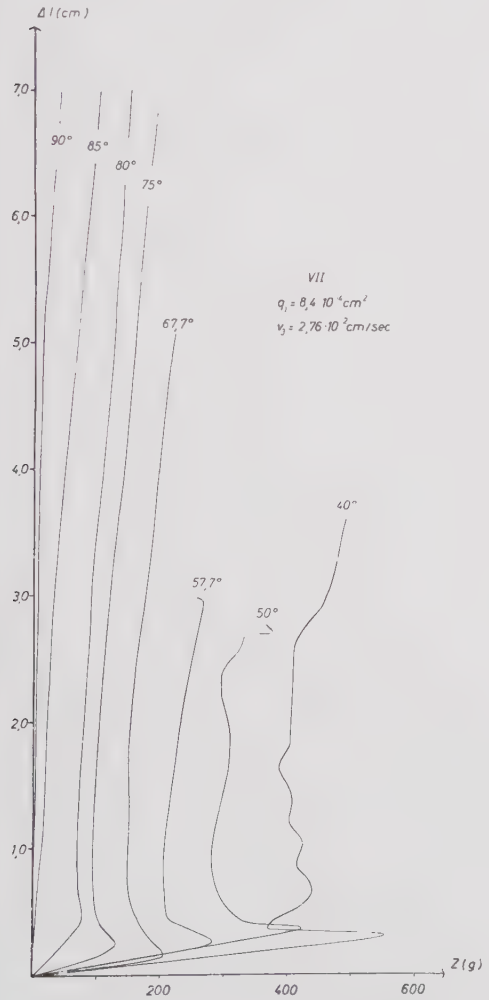


Abb. 19. Zug-Dehnungsfeld VII

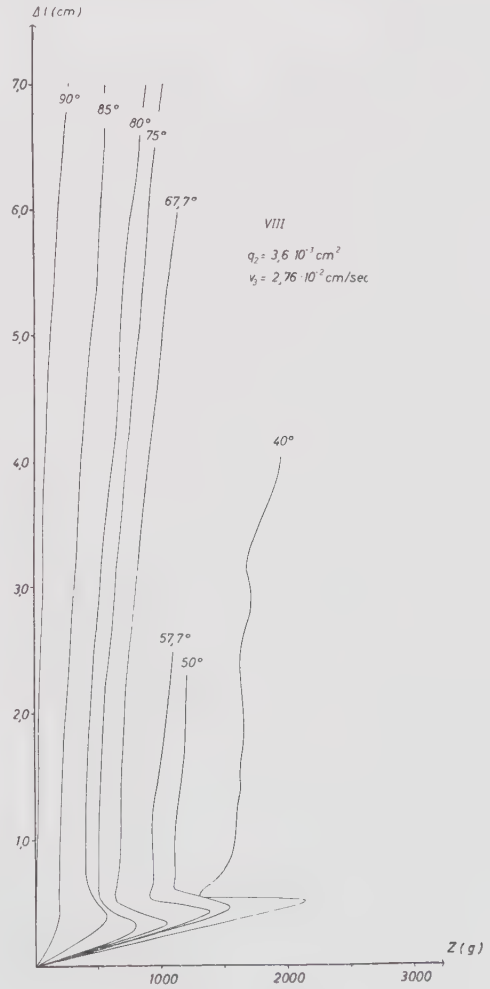


Abb. 20. Zug-Dehnungsfeld VIII

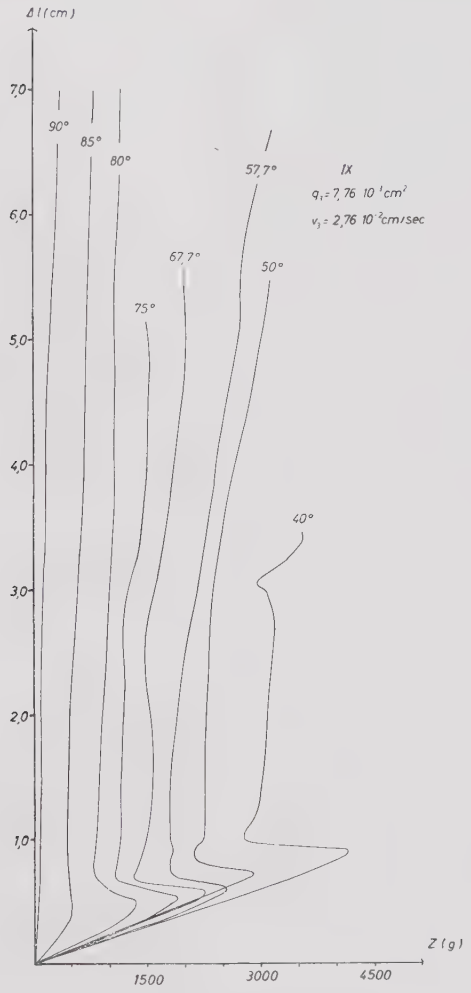


Abb. 21. Zug-Dehnungsfeld IX

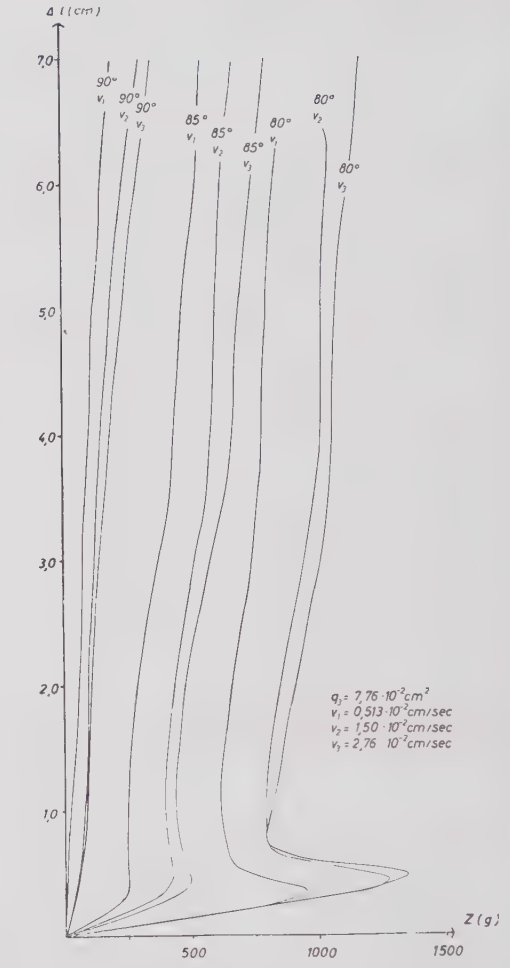


Abb. 23. Zug-Dehnungskurven von nachchloriertem Polyvinylchlorid für einen Probenquerschnitt und drei Verformungsgeschwindigkeiten in der Nähe des Erweichungsintervalles

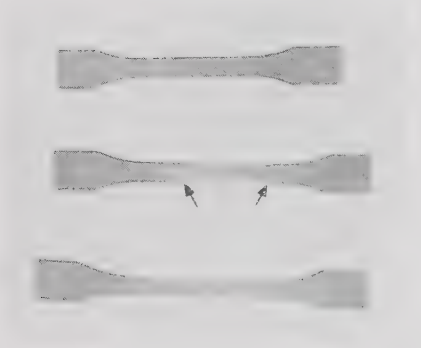


Abb. 22. Polyvinylchloridproben: Unverstreckt oben, heterogen kaltverstreckt (T = 20° C) Mitte, weitgehend homogen kaltverstreckt (T = 50° C) unten. Probenverlängerung in beiden Fällen 20%. Verformungsgeschwindigkeit $v_2 = 0{,}51 \cdot 10^{-2}$ cm/sec. Probenquerschnitt $3{,}6 \cdot 10^{-3}$cm²

Tab. 6 enthält die so interpolierten Erweichungstemperaturen für Polyvinylchloridproben von verschiedenen Querschnitten bei den drei Versuchsgeschwindigkeiten.

Tabelle 6

Erweichungstemperaturen des nachchlorierten Polyvinylchlorids (° C)

Verformungsgeschwindigkeit	Probenquerschnitt q_1	q_2	q_3
v_1	78	82	84
v_2	80	83	85
v_3	83	85	86

Außer den äußeren Verformungsbedingungen hat der physikalische Ausgangszustand des hochpolymeren Materials ebenfalls starken Einfluß auf den Ablauf der Kaltverstreckung. Der Einfluß der Vororien-

tierung wurde bereits besprochen. Weichmachergehalte bedingen ein Verhalten wie bei höheren Temperaturen (45). Die Änderung des Probenquerschnittes wirkt sich u. a. wegen der Änderung der Oberfläche aus. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung verändert sich. Die mechanische Arbeit zur Überführung einer makromolekularen Substanz vom unverstreckten in den verstreckten Zustand unterhalb ihrer Erweichungstemperatur ist daher bei verschiedenen Probenoberflächen, aber gleichem Gesamtquerschnitt unterschiedlich.

Aus zehn übereinander gelegten Polyvinylchloridfolien von 0,002 cm Dicke wurde eine Probe zusammengesetzt, die denselben Gesamtquerschnitt hat wie eine Probe der Dicke 0,02 cm. Die Oberflächen verhielten sich also zueinander wie 1 : 10. Beide Proben wurden unter gleichen Bedingungen kaltverstreckt. Abb. 24 zeigt die Zug-Dehnungskurven. Die zusammengesetzte Probe hat ein größeres Zugkraftmaximum und zeigt eine höhere Zugkraft für den stationären Verformungsvorgang. Die 20 Fließzonen der zehn einzelnen Bändchen lagen während der Verformung nicht aufeinander, daher verursacht die stärkere Wärmeableitung aus den Fließzonen in die Umgebung (kalte benachbarte Bänder oder Luft) den erhöhten Energieaufwand für die Kaltverstreckung gegenüber der kompakten Probe mit nur zwei Fließzonen.

Verlauf und Erscheinungsbild der Kaltverstreckung sind also in sehr starkem Maße von den Verformungsbedingungen und dem Ausgangszustand des Materials abhängig. Insbesondere ist die Frage nach der Kaltverstreckbarkeit einer speziellen hochpolymeren Substanz nicht auf Grund einiger Testversuche zu entscheiden, sondern nur durch systematische Variation der Verstreckungsbedingungen und des physikalischen Ausgangszustandes der Proben. Gerade diese Tatsache muß ausdrücklich betont werden, um zu vermeiden, daß eine Substanz auf Grund weniger Versuche als nicht kaltverstreckbar betrachtet wird.

Abb. 24. Zug-Dehnungskurve einer kompakten Polyvinylchloridprobe von 0,02 cm Dicke und einer aus 10 · 0,002 cm dicken Folien zusammengesetzten Probe (Erklärung s. Text)

Bei Durchführung der Kaltverstreckung treten eine Reihe von Sondererscheinungen auf, die im Extremfalle das Erscheinungsbild des Vorganges, insb. die Zug-Dehnungskurve, stark abwandeln können. Ein solcher Sondereffekt besteht z. B. in der zeitlich nacheinander erfolgenden Ausbildung mehrerer Fließgebiete. Der „konstante" Bereich der Zug-Dehnungskurven weist in diesen Fällen starke Unregelmäßigkeiten auf (siehe z. B. Abb. 14: die 20°-, 30°-, 40°-Kurven). Sehr selten beobachtet man auch ein gleichzeitiges Wandern zweier Fließstellen. Dann ist die zur Aufrechterhaltung des stationären Vorganges erforderliche Zugkraft gegenüber nur einer einzelnen wandernden Fließzone etwas herabgesetzt.

Oft reißen aus den Fließzonen während der Verformung noch ganze unverstreckte Schollen ab, die sich anschließend, umgeben von bereits orientiertem Material, auflösen, also in den verstreckten Zustand übergehen (Abb. 25).

Diese Schollenbildung in der Fließzone führt im Endeffekt stets zu einer deutlich inhomogenen, bleibenden Struktur der kaltverstreckten Probe; Abb. 26 zeigt die Schlierenaufnahme eines kaltverstreckten Polyvinylchloridbandes.

Das Abreißen von Schollen während der Verstreckung aus der Fließzone ist besonders ausgeprägt an den Randzonen in den diagonal begrenzten Inhomogenitäten der Struktur zu erkennen. Gleichzeitig sind die quer über die ganze Folienbreite führenden Inhomogenitäten im obigen Bild auf Unterbrechungen des Verformungsvorganges und nicht konstante Verstreckungsgeschwindigkeit zurückzuführen.

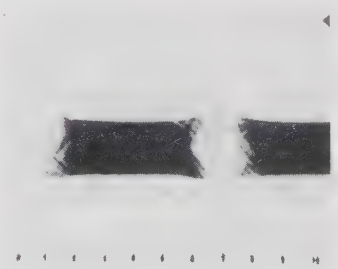


Abb. 25. Schollenbildung in der Fließzone (im polarisierten Licht. Der unverstreckte Probenteil ist hell)

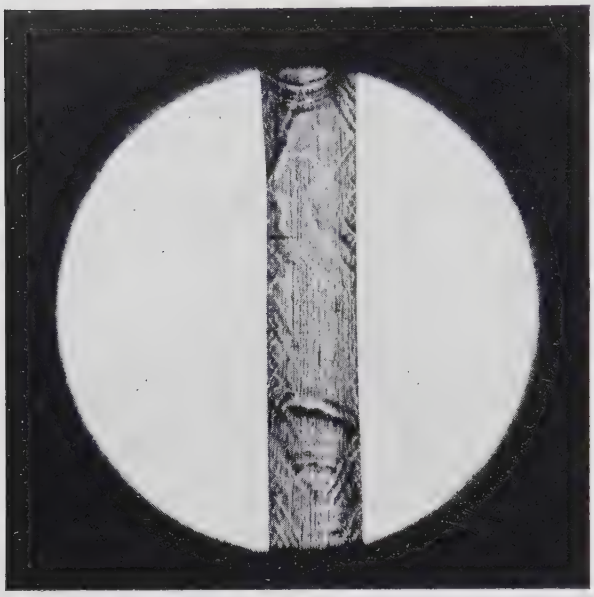


Abb. 26. Schlierenaufnahme einer unregelmäßig kaltverstreckten Polyvinylchloridprobe

Oberhalb einer bestimmten Temperatur tritt bei verschiedenen Polyamiden, beim nachchlorierten Polyvinylchlorid und auch bei anderen hochpolymeren Substanzen — doch nicht bei allen — mit stärkeren Verstreckungsgraden zunehmende Trübung auf, die nach Entlastung der Proben erhalten bleibt.

Diese Trübung, die in der Nähe der Erweichungstemperatur bis zum milchigen Weiß anwachsen kann, verschwindet bei thermischer Rückfederung wieder. An der Stelle höchster Orientierung bzw. kleinsten Querschnittes ist die stärkste Trübung zu finden. Bei dieser Erscheinung dürfte es sich um Dichteinhomogenitäten in kleinen Bereichen handeln. Das Auftreten dieser Trübung macht leider die Messung der Doppelbrechung unmöglich.

Bei der Kaltverstreckung beobachtet man ferner verschiedene Rißformen, die je nach dem Zeitpunkte des Bruchs und der örtlichen Lage in der Probe verschieden sind. (Abb. 27).

Erfolgt der Bruch im rein energie-elastisch beanspruchten, d. h. im unverstreckten Material auf Grund zu hoher Dehnungsgeschwindigkeit, dann ist die Rißkante glatt und scharf (Abb. 27 oben).

Unter bestimmten Verformungsbestimmungen erhält man einen Riß, dessen Kanten deutliche Orientierungserscheinungen aufweisen. Im Mikroskop kann man die hohe Orientierung und auch die kontinuierliche Querschnittsverengung zur Kante hin feststellen. Die Bruchbänder sind kaltverstreckt, was sich durch Entrecken oberhalb der Erweichungstemperatur nachweisen läßt. Diese Bruchform macht den Eindruck eines „Abschmelzvorganges", ähnlich wie z. B. beim Glas (Abb. 27 Mitte).

Abb. 27. Rißformen bei der Kaltverstreckung: Glatter Bruch oben, „abgeschmolzener" Bruch Mitte, faseriger Bruch unten

Die Rißform im verstreckten Teil einer hochpolymeren kaltverstreckten Probe ist glatt und scharf. In vielen Fällen spalten die Kanten — oft bis zu einigen cm Länge parallel zur Orientierungsrichtung der Kettenmoleküle — auf (Abb. 27 unten, typischer faseriger Bruch).

Am nachchlorierten Polyvinylchlorid wird durch Kaltverstreckung eine starke elektrostatische Aufladung erzeugt. Die Proben haften nach der Verformung fest an ebenen glatten Oberflächen, besonders gut an Nichtleitern. Bei gegenseitiger Annäherung stoßen sich die Bänder ab. Die Abnahme der Ladung geht sehr langsam vor sich. Nach 5 bis 6 Tagen Lagerung bei normaler Luftfeuchtigkeit sind mit dem Elektroskop noch immer deutlich Ladungen nachweisbar.

An der Oberfläche ist die Aufladung stets positiv, (d. h. aus einem Mennige-Schwefelgemisch wird der Schwefel angezogen). Die Bruchkanten von gerissenen Proben laden sich stark negativ auf. Durch Reibung kann man am unverstreckten Polyvinylchlorid ebenfalls starke elektrostatische Aufladung erzeugen. Jedoch ist dabei die Probenoberfläche negativ. Alle Störungen durch Berührung mit der Hand oder mit metallischen Gegenständen führen zu negativen Ladungen, die auch über die Kaltverstreckung des Materials hinaus erhalten bleiben. Unter Wasser gleichen sich die Ladungen im Laufe einiger Stunden aus.

Bis auf die elektrostatische Aufladung der Polyvinylchloridproben durch Kaltverstreckung lassen sich alle hier skizzierten Versuchsergebnisse phänomenologisch mit dem Bild der sukzessiven Erweichung und molekular-kinetisch mit dem oben entwickelten Bild erklären. Das gilt also insbesondere auch für die homogene Erscheinungsform der Kaltverstreckung. Eine ausführliche Diskussion der in diesem Kapitel zusammengefaßten experimentellen Ergebnisse wird später noch erfolgen.

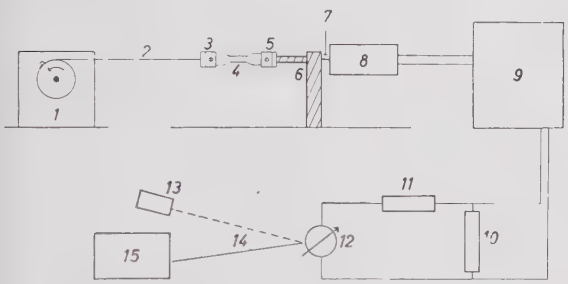
VI. *Experimentelles*

a) Proben

Die systematische Untersuchung der Kaltverstrekkung erfolgte an Proben aus nachchloriertem Polyvinylchlorid, die aus Folien verschiedener Dicke mit Hilfe einer Messingschablone herausgeschnitten wurden. Das Material stammt von der IG-Wolfen. Es hat einen Chlorgehalt von 63%. Länge und Breite der Proben betrugen in jedem Falle 2,50 und 0,400 cm. Die in Parallelexperimenten untersuchten Polyamidproben stammten von der BASF Ludwigshafen und den Bayer-Werken, Leverkusen. Den Firmen sei für die Überlassung des Materials verbindlichst gedankt.

b) Zug-Dehnungsmessung

Die Verstreckungsapparatur sollte eine Aufnahme von Zug-Dehnungskurven mit konstanter Verstreckungsgeschwindigkeit ermöglichen. Neben hinreichender Empfindlichkeit und Genauigkeit mußten dazu zwei Forderungen erfüllt sein: erstens eine „weglose" Kraftmessung, damit die Dehnung der Meßobjekte in ihrem zeitlichen Ablauf allein durch den Vorschub der zweiten Einspannklemme bestimmt ist; zweitens die Registrierung von Zugkraft und Verlängerung. Die Apparatur besteht dementsprechend aus einer Verstreckungsvorrichtung, einer Einrichtung zur Kraftmessung und einer photographischen Registrierkamera (Abb. 28).



1. Untersetzungsgetriebe, Wickelscheibe, 2. Stahldraht, 3. Zugklemme, 4. Folie, 5. Meßklemme, 6. Stahlfeder, 7. Taststift, 8. Tastkopf, 9. Meßbrücke, 10. Widerstand, 11. Widerstand, 12. Spiegelgalvanometer, 13. Lampe, 14. Lichtzeiger, 15. Registrierkamera

Abb. 28. Schema der Verstreckungsapparatur für konstante Verformungsgeschwindigkeit

Ein sehr stabiles Untersetzungsgetriebe (1 : 1445-fach) trägt auf seiner Ausgangsachse eine dreistufige massive Rolle mit den Umfängen 9,419 ; 15,703 und 24,402 cm. Die Durchmesser der einzelnen Stufen wurden mit einem Kathetometer kontrolliert. Sie sind besser als auf $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm konstant. Zum Antrieb des Getriebes wird ein Gleichstromnebenschlußmotor (125 Watt) benutzt, dessen Drehzahl durch entsprechende Spannungs- und Feldregelung in weitem Bereich variiert werden kann. In den Motor ist ein kleines Untersetzungsgetriebe fest eingebaut, das bei 220 V Speisespannung die normale Drehzahl auf 85 U/min herabsetzt. Der Motor wird über einen Gleichrichter aus dem Drehstromnetz gespeist. Die Ausgangsachse des Kleingetriebemotors ist starr an die Eingangsachse des Untersetzungsgetriebes gekuppelt.

Zur Verstreckung wird auf jeweils eine Scheibe der Rolle ein Stahldraht von 0,02 bzw. 0,01 cm Durchmesser drallfrei aufgewickelt. Die Variation der Motordrehzahl und die Wahl der Scheibe am Ausgang des Untersetzungsgetriebes gestatten, Verstreckungsgeschwindigkeiten zwischen $0{,}4 \cdot 10^{-2}$ und 0,2 cm/sec einzustellen. An dem freien Ende des Stahldrahtes ist eine Zugklemme befestigt, in die das eine Ende der Probe eingespannt wird. Das andere ist in einer gleichartigen Klemme befestigt, die starr an einem Stahlstab von 11 × 11 mm Querschnitt in einer Höhe von 8,6 cm eingeschraubt ist. Wird die Meßklemme mit 10 kg belastet, so lenkt der Stahlstab in 8,6 cm Höhe um 0,03 mm aus seiner Ruhelage aus. Die während der Messungen aufgetretenen geringeren Auslenkungen des Stahlstabes — maximal 0,001 cm — können also bei der Bestimmung der Probendehnung vernachlässigt werden. Die maximalen Zugspannungen, die bei den Versuchen erreicht wurden, lagen sämtlich unterhalb von 5 kg. Der Stahlstab arbeitet, wie eine Kontrolle ergab, reversibel im Hookeschen Bereich.

Zur Temperierung wird um die Probe einschließlich der Klemmen ein U-förmiger Trog geschoben, der auf drei Seiten von Thermostatenwasser umströmt ist. Die Proben werden also lufttemperiert*). Von oben ist er mit einer etwa 5 mm dicken Glasplatte bedeckt, damit die Proben während der Verstreckung beobachtet werden können. Um die Untersuchung auch großer Dehnungen zu ermöglichen, ist der Trog 30 cm lang. Die Wände des Temperierraumes sind zum schnelleren Temperaturausgleich geschwärzt. Der Stahldraht wird auf der einen Stirnseite des Troges durch ein kleines Loch geführt, das von innen mit einem losen Wattepfropfen gedichtet wird. In gleicher Weise ist das starre Übergangsstück zwischen Meßklemme und Stahlstab auf der gegenüberliegenden Seite durch die Trogwand geführt und abgedichtet. Erreichte Temperaturkonstanz ± 0,15° C, Temperierzeit jeweils 30 Minuten**).

Zur Bestimmung der Zugkraft wird die mechanische Auslenkung des Stahlstabes durch einen Tastkopf (Philips GM 5537) erfaßt. In diesem entstehen durch Verlagerungen des Taststiftes Änderungen der Induktivität, die von einer zugehörigen Meßbrücke (Philips GM 5536) angezeigt werden. Mittels der sechs verschiedenen Meßbereiche der Brücke kann für jeden Versuch die jeweils größte Empfindlichkeit der Anzeige ausgewählt werden. Im empfindlichsten Bereich entspricht ein Ausschlag um einen Skalenteil der Brücke einer Belastung des Stahlstabes mit 5,2 g bei einem Gesamtmeßbereich von 1,00 kg. Die Ablesegenauigkeit liegt bei 0,3 Skalenteilen. Die Meßanordnung wurde für die verschiedenen Versuchstemperaturen mit Gewichten geeicht. Die Eichwerte unterscheiden sich bis 95° C um weniger als 1%. Brücke und Feder arbeiten völlig linear. Es besteht ferner die Möglichkeit, den Gesamtmeßbereich durch Aneinandersetzen der Anzeigebereiche im Rahmen der Linearität des Stahlstabes zu erweitern. Davon wurde kein Gebrauch gemacht.

Der Brückenausgangsstrom fließt über einen Spannungsteiler durch ein Spiegelgalvanometer, das eben im Kriechfall arbeitet. Die Lichtmarke dieses Galvanometers fällt auf den 12 cm breiten Schlitz der Registrierkamera. (Vorschub: 5 cm/min, Antrieb: ein Synchronmotor.) Der maximale Galvanometerausschlag wird zweckmäßig so eingestellt, daß er mit dem vollen Meßbereich der Brücke übereinstimmt. Durch entsprechend empfindlichere Schaltung des Galvanometers läßt sich die Meßgenauigkeit erhöhen. Die Krafteichung der Brückenskala wird auf das Photopapier

*) Die Kaltverstreckung in nicht quellenden Temperierflüssigkeiten verläuft praktisch in gleicher Weise.

**) Diese Zeit ist durch Thermoelementmessungen zwischen mehreren Folien im geschlossenen Trog ermittelt worden.

durch feste Einstellung verschiedener Skalenwerte übertragen. Der Abstand der Eichmarken auf den Registrierstreifen ist besser als 1% konstant.

Um neben der laufenden Kraftregistrierung gleichzeitig die Dehnung der Probe zu erfassen, schließt sich am Eingang des Untersetzungsgetriebes bei jeder Umdrehung der Achse ein Kontakt, der vor der Kamera eine Glimmlampe zum Aufleuchten bringt. Diese Vorschubmarken zeichnen sich als scharfe Querstreifen über die ganze Breite des Registrierpapiers ab.

Zur Auswertung der Registrierstreifen werden zunächst die Vorschubmarken ausgezählt, die Nulllinien von Anfang und Ende der Registrierung miteinander verbunden und von dieser Grundlinie aus die senkrechten Abstände zur Kraftkurve mit dem Zirkel abgegriffen. Die Zirkelspanne wird dann auf einer Transversalteilung bis auf 0,1 mm genau ermittelt. Die Wahl und die Dichte der Abgreifpunkte richtet sich zweckmäßig nach der Krümmung der Kurve.

Durch entsprechende Umrechnung mittels der Eichkonstanten ergeben sich die Zugwerte in Gramm und die Verlängerung der Probe in cm.

Die Absolutgenauigkeit der Kraft- und Verlängerungsmessung liegt bei $\pm$ 2,3%, die Relativgenauigkeit bei $\pm$ 1,0%.

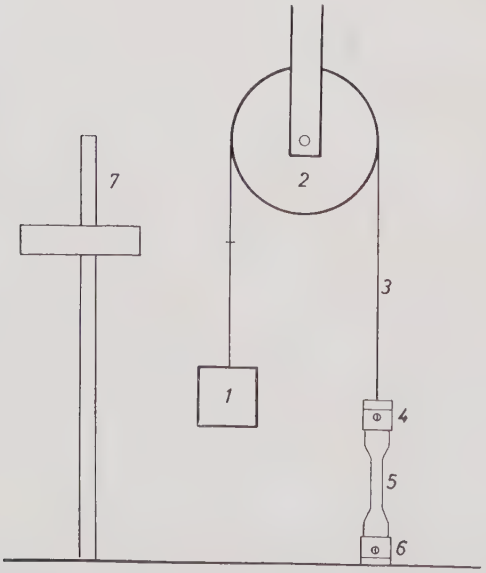
c) Zeit-Dehnungsmessung

In einigen Reihenversuchen wurden auch Proben mit konstanter Kraft kaltverstreckt. Abb. 29 zeigt die hierbei verwendete Anordnung. Die Rolle (30 cm ⌀) war kugelgelagert.

Um die Probe wird zur Temperierung ein von Thermostatenwasser durchflossener Mantel gesetzt. Das Material wird also ebenfalls lufttemperiert. In passend gewählten Zeitabständen wurde die Verlängerung mit einem Kathetometer bestimmt.

d) Messung der Entreckungswärme

Da die Umwandlungswärme des verformten hochpolymeren Materials erst oberhalb der jeweiligen Transformationstemperatur frei wird, muß das Kalorimeter zur Messung dieser Wärme aufheizbar sein. Der Wärmeeffekt ist relativ gering (etwa 2 cal/g). Zudem ist definiert verstrecktes Material in größeren Mengen nicht ohne großen Zeitaufwand herzustellen. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit und die Sperrigkeit der hochpolymeren Substanzen erschweren die kalorimetrischen Bestimmungen stark. Daher wurde von der Apparatur relativ große Genauigkeit bei kleiner Dimensionierung verlangt. Nach einigen Vorversuchen mit verschiedenen Typen von Differentialkalorimetern erfüllte die im folgenden beschriebene einfache Anordnung diese Forderungen verblüffend gut.



1. Gewicht, 2. Laufrolle, 3. Stahldraht, 4. Zugklemme, 5. Folie, 6. Halteklemme, 7. Kathetometer

Abb. 29. Verstreckungsapparatur für Verformung mit konstanter Kraft

Ein großer Korkstopfen trägt zwei möglichst gleiche Reagensgläser, in die je eine Lötstelle zweier gegeneinandergeschalteter Thermoelemente ragt. In jedes Gläschen wird dieselbe Menge reines Paraffinöl eingewogen, etwa 1 Gramm. Paraffinöl deshalb, weil das untersuchte nachchlorierte Polyvinylchlorid auch bei Temperaturen um 100° C darin nicht nachweisbar quillt. Ein empfindliches Spiegelgalvanometer (17 Ohm Eigenwiderstand) gestattet zwischen beiden Meßstellen noch Temperaturdifferenzen von 0,02° C sicher zu messen.

Diese Anordnung wird zunächst in einem entsprechend konstanten Thermostaten auf eine bestimmte Temperatur gebracht (z. B. 40° C) und dann schnell in einen zweiten Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur etwa bei 100° C liegt. Bei dieser Aufheizung darf zwischen beiden Meßstellen keine Temperaturdifferenz feststellbar sein. Das läßt sich durch einiges Probieren mit verschiedenen Gläschen erreichen.

Nun wird auf das eine Thermoelement etwa 1 g unverstrecktes Polyvinylchlorid in Form kleiner rechteckiger Stückchen so aufgespießt, daß die Lötstelle in der Mitte der Substanz liegt. Auf das andere Thermoelement kommt in genau derselben Weise dieselbe Menge verstreckter Substanz.

Substanz und Lötstellen liegen damit in den Reagenzgläschen definiert fest und eingebettet in das Paraffinöl.

Diese Anordnung wird für die Messung am nachchlorierten Polyvinylchlorid auf 60° C temperiert, danach rasch in einen zweiten Thermostaten von 95° C umgesetzt. Der Aufheizvorgang verläuft nun nicht mehr ohne Temperatureffekt, da mit Überschreitung der Erweichungstemperatur oberhalb von etwa 80° C die Entreckung des kaltverstreckten Materials beginnt und die entsprechende Umwandlungswärme frei wird. Und zwar heizt sich das Gläschen mit der kaltverstreckten Substanz mit etwas kleinerer Geschwindigkeit auf als das andere. Die Temperaturdifferenz wird laufend registriert.

Nachdem beide Reagenzgläser einige Zeit konstant auf 95° C temperiert worden sind, werden sie wieder in den 60° C-Thermostaten umgesetzt und erneut auf 95° C aufgeheizt. Da jetzt in beiden Röhrchen die gleiche Menge Substanz im gleichen Zustand vorliegt (entreckt), können nur noch Temperaturdifferenzen beim Aufheizungsvorgang beobachtet werden, die auf den verschiedenen Wärmeübergang wegen der etwas unterschiedlichen Anordnung der Probenstückchen zurückzuführen sind. Dieser zweite Aufheizungsvorgang ist beliebig oft reproduzierbar.

Aus der Differenz des Temperaturganges zwischen erstem und zweitem Aufheizvorgang läßt sich bei bekannter spezifischer Wärme des Öles, des hochpolymeren Materials und der Lötstellen die Entreckungswärme bestimmen. Die Messungen sind auf 10% reproduzierbar. Die Absolutgenauigkeit liegt bei etwa $\pm$ 15%. In verschiedenen Differentialkalorimetern, die

bei den Vorversuchen angewendet wurden, ergaben sich ebenfalls Entreckungswärmen für Polyvinylchlorid zwischen 1 und 6 cal/g. Allerdings standen Aufwand und Meßschwierigkeiten bei diesen Differentialkalorimetern nicht im Verhältnis zu der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

e) Bestimmung der spezifischen Wärmen

Die Messung der spezifischen Wärmen des Temperieröls und der hochpolymeren Substanzen wurde in einem kleinen Kalorimeter durchgeführt, das aus einem temperierten Dewargefäß (250 cm^3) bestand. Der Wasserwert des Kalorimeters wurde nach der Einwurfmethode mit Kupferstückchen und durch definiertes elektrisches Aufheizen bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Beckmannthermometer auf 0,005° C. Die mechanische Rührung war so eingestellt, daß bei der Versuchstemperatur von 20° C gerade Temperaturkonstanz erzielt wurde. Als Kalorimeterflüssigkeit diente wieder reines Paraffinöl. In 50 g Öl wurde etwa 1 g hochpolymerer Substanz eingeworfen, die konstant vortemperiert wurde. Die Genauigkeit der ermittelten Wärmen liegt bei $\pm$ 2,5%.

f) Dichtemessungen

Die Dichtemessungen zur Ermittlung der Differenz zwischen unverstrecktem und kaltverstrecktem Material wurden in den üblichen Überlaufpyknometern ausgeführt. Zum Nachweis der Dichteunterschiede innerhalb der einzelnen Zustandsbereiche der Proben wurde die Schwebemethode herangezogen. Im Falle des nachchlorierten Polyvinylchlorids erwiesen sich Silbernitratlösungen bekannter Konzentration und Dichte als Schwebemedien brauchbar.

g) Bestimmung der Probendimensionen

Die Probenlängen und -breiten wurden auf dem Kreuztisch eines Mikroskopes ermittelt, dessen Triebe auf 0,1 mm genau geteilt sind. Die Dickenmessung erfolgte mit einer Tastuhr auf $1 \cdot 10^{-4}$ cm genau. Die handelsüblichen Folienbahnen zeigten bei Probemessungen Dickenschwankungen von etwa 3%. So wurden aus über 500 Messungen Mittelwerte bestimmt. Da der Auflagedruck des Tasters 200 g beträgt, wurde zur Messung zwischen diesen und die Probe ein 5×5 mm großes planparalleles Stahlplättchen geschoben, dessen Dicke bekannt ist. Durch diese Flächenvergrößerung der Meßstelle bestätigen sich die ermittelten Durchschnittswerte besser als auf 1%.

h) Doppelbrechungsmessungen

Die Doppelbrechung wurde mit einem Polarisationsmikroskop (Fabrikat Leitz) gemessen, in das ein achtstufiger Berekkompensator eingebaut ist. Jede Meßstelle wurde mit weichem Bleistift markiert, um eine zugehörige Dickenmessung an genau gleicher Stelle zu garantieren. Als Lichtquelle diente eine Kohlebogenlampe (Kompensatorkonstante entsprechend dem Schwerpunkt des weißen Lichtes).

i) Schlierenaufnahmen

Da die Schlierenmethode zur Sichtbarmachung der Strukturänderungen des hochpolymeren Materials bei der Kaltverstreckung (insbesondere für eine eventuelle photographische Registrierung) Vorteile gegenüber Methoden, die mit polarisiertem Licht arbeiten, zu bieten scheint, wurde die Verwendbarkeit des Verfahrens in einigen Fällen überprüft. Die experimentelle Anordnung entspricht der von Toepler angegebenen (56). Als Schlierenkopf wurde eine korrigierte Sammellinse von 10 cm Brennweite benutzt. Die Schlierenblenden waren Rasierklingen, die auf feine Triebe montiert wurden. Als Abbildungsobjektiv diente ein Linsensystem von 1 m Brennweite. Photographiert wurde mit einer 9×12 Plattenkamera.

Zusammenfassung

Auf Grund von systematischen Untersuchungen des Zug-Dehnungsverhaltens am nachchlorierten Polyvinylchlorid und von analogen Experimenten an verschiedenen Polyamiden unterhalb der Erweichungstemperaturen und unter Zuhilfenahme von Temperatur- und kalorimetrischen Messungen wird nachgewiesen, daß die Kaltverstreckung von Hochpolymeren als ein partieller, sukzessiver Erweichungsvorgang abläuft, und zwar als visko-elastische Deformation. Der Begriff Kaltverstreckung erweist sich damit im strengen Sinne als unzutreffend für den Ablauf dieses Verformungsprozesses.

Auf der Basis der heute gesicherten Vorstellungen über die Umlagerungsmöglichkeiten von Kettenmolekülen läßt sich ein molekular-kinetisches Bild zur Erklärung der Ergebnisse entwerfen.

Die Irreversibilität des Kaltverstreckungsvorganges wird diskutiert und der Begriff Kaltverstreckung wird in phänomenologischem und molekular-kinetischem Sinne definiert.

Zusammenfassend werden noch einige Sondererscheinungen in bezug auf die Abhängigkeit des Kaltverstreckungsvorganges von den Verformungsbedingungen und dem Ausgangszustand des Probenmaterials mitgeteilt und insbesondere der Übergang von den heterogenen Erscheinungsformen in die homogenen besprochen.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1951 bis 1953 im Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F. H. Müller, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen. Herrn Privatdozent Dr. P. Brauer (Mosbach und Karlsruhe) danke ich für die freundliche und großzügige Durchführung der Temperaturmessungen mit Hilfe der Leuchtstoffmethode. Der Battelle - Memorial - Stiftung für Deutschland e.V. danke ich für die Gewährung eines einjährigen Stipendiums. Die Beschaffung der Philips-Meßbrücke und des Verlagerungsaufnehmers, sowie anderer apparativer Ausrüstung wurde durch die Gewährung von Mitteln aus dem ECA-Fonds ermöglicht.

Literatur

1) Wallace, H. Carothers und J. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1579 (1932).

2) Andrade, C., Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A. Math. a. Phys. Sci. **84**, 1 (1910).

3) Sheppard, S. E., E. K. Carver und S. S. Sweat, Ind. Eng. Chem. **18**, 76 (1926).

4) Bunn, C. W. und T. Alcock, Trans. Faraday Soc. **41**, 317 (1945).
5) Brill, R., Z. phys. Chem. B. **53**, 66 (1943).
6) Fankuchen, J. und H. Mark, J. Appl. Phys. **15**, 364 (1944).
7) Taylor, H. S., berichtet von H. Mark in R. E. Burk, O. Grummitt, The Chemistry of Large Molecules, P. 43, 44 (New York 1943).
8) Bryant, W. M. D., J. Polymer Sci. **6**, 547 (1947). J. Amer. Chem. Soc. **74**, 282 (1952).
9) Müller, F. H., Kolloid-Z. **115**, 118 (1949).
10) Müller, F. H., Kolloid-Z. **126**, 65 (1952).
11) Müller, F. H., Kolloid-Z. **95**, 312 (1941).
12) Zahn, H., und Ursula Winter, Kolloid-Z. **128**, 142, (1952).
13) Blach, C. E. und Melcolm Dole, J. Polymer Sci. **3**, 358 (1948).
14) Müller, F. H. und K. Jäckel, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952); Makromol. Chem. **9**, 97 (1953).
15) Jenckel, E., Kolloid-Z. **120**, 160 u. 164 (1951).
16) Ueberreiter, K., Angew. Chem. **65**, 121 (1953).
17) Marshall, J. und A. B. Thompson, Nature **171**, 38 (1953).
18) Müller, F. H., Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **19**, 84 (1953).
19) Müller, F. H., Vortrag 2. International Congress on Rheology (Oxford 1953).
20) Backer, W. O., High Polymers, S. 108 (New York 1945).
21) Axilrod, B. M., M. A. Shermann, V. Cohen und J. Wolock, Modern Plastics **43**, 117 (1952).
21a) Cheatham, R. G. und A. G. H. Dietz, Modern Plastics **42**, 113 (1951).
22) Niklowitz, J., J. Colloid Sci. **2**, 195 (1947).
23) Mohrmann, H. W., H. Buchdahl, L. E. Nielsen und E. Merz, J. appl. Chem. **1**, 456 (1951), Abb. 18.
24) Broser, W., K. R. Goldstein und H. S. Krüger, Kolloid-Z. **105**, 131 (1943).
25) Goldstein, K. R., Melliand Textilberichte **32**, 900 (1951).
26) Villars, D. S., J. Applied Phys. **21**, 566 (1950).
27) Müller, F. H., Kolloid-Z. **113**, 92 (1949).
28) Dillon, J. H., Textile Res. J. **51**, 298 (1953).
29) Nitschmann, B. K. und J. Schrade, Helv. Chim. Acta **31**, 297 (1948).
30) Fuhrmann, W., Melliand Textilberichte **33**, 911 (1952).
31) Burte, H. M., J. Applied Phys. **21**, 494 (1950).
32) Schwab, R., Melliand Textilberichte **33**, 962 (1952).
33) Houwink, R., Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, S. 237 (Dresden und Leipzig 1938).
34) Brenschede, W., Kolloid-Z. **104**, 1 (1943).
35) Carlswell, T. S. und H. K. Nason, Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics, Symp. of Plastics Amer. Soc. Test. Material 1944. Siehe auch T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 517, Abb. 238 (New York 1948).
36) Smekal, A.: Vortrag im V.D.I. Fachausschuß Verfahrenstechnik, Bad Meinberg März 1953. Demnächst in Abh. Akad. Wiss. Lit. Mainz.
37) Richards, R. B., J. appl. Chem. **1**, 370 (1951).
38) Langkammerer, V. M. und W. E. Catlin, J. Polymer Sci. **3**, 305 (1948).
39) Rugg, F. M., J. J. Smith und J. V. Atkinson, J. Polymer Sci. **9**, 579 (1952).
40) Reding, F. P. Carbon and Carbide Chemicals Company South Charleston W.V.
41) Memmler, K., Handbuch der Kautschukwissenschaft, Artikel L. Hock, S. 449, 457, 458 (Leipzig 1930).
42) Hock, L. und S. Boeström, Gummi Ztg. **41**, 1112 (1927).
43) Alfrey, T., Mechanical Behavior of High Polymers, S. 374, Fig. 146 (New York 1948).
44) Houwink, R., Angew. Chem. **65** 84 (1953) Vortrag auf dem deutschen Physikertag in Berlin 1952.
45) Nielsen, L. N., R. Buchdahl und Rita Levreault, J. Applied Phys. **21**, 607 (1950).
46) Schardin, H., Die Schlierenverfahren, Erg. exakt. Naturw. Bd. **20** (1942).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Chemistry Laboratories, University of Delhi, India

Viscous flow in supersaturated solutions

By Sampat Dayal Jha

(Eingegangen am 30. Juni 1954)

It is well known that the viscosity of liquids is affected by the presence of solutes. A large number of solutes both organic and inorganic have been studied in cases of different solvents, and empirical relationships connecting the observed viscosity and concentration of the solute have been suggested by various workers. The viscosity of supersaturated solutions has been determined by a few workers only, because the release of supersaturation takes place quite easily. Moreover the data which had been available before these investigations were taken up is only for the measurements done at constant pressure.

The viscosity of supersaturated solutions has been determined at variable pressures with a modified form of Hosking's apparatus. These measure-

ments were done for supersaturated solutions of sodium acetate, propionate, butyrate, capronate, citrate, sulphate, barium nitrate and acetate, aluminium chloride and sulphate, thorium nitrate and cane sugar at 60, 50, 40 and 30 cms. of water column as the driving pressure head. It has been observed that

(i) Increase in viscosity is related to the degree of supersaturation.
(ii) Increase in viscosity is also related to ionic strength.
(iii) In the case of electrolytes, the rate of flow decreases more rapidly with increase in pressure than demanded by Poiseuille's law, or in other words the so-called viscosity decreases with increase in rate of shear.
(iv) The supersaturated solutions of non-electrolytes have not shown any variation in viscosity with increase in pressure.

In view of these prominent features and the fact that these substances do not come under the category of colloidal electrolytes a hypothesis has been advanced that dipolar molecules of water take part in the formation of certain structure, which gradually disappears with increase in shearing stress. High ionic strength has been found to be a favourable condition for the formation of such orientations.

In several other communications, I have also reported similar behaviour in the case of lyophilic solutions where labile structure of the colloidal particles is considered to be responsible for the larger increase in viscosity and its variation with shearing force.

This observation throws a good deal of light on Debye and Hückel's theory of strong electrolytes and the idea of ionic atmosphere is put on a firm footing. Just as Wien's effect is a strong piece of evidence in favour of ionic atmosphere, similarly the viscosity of supersaturated solutions of electrolytes under variable high pressures is another piece of evidence for the same purpose.

From the Chemistry Laboratories, University of Delhi, India

Crystallisation and conversion of thin films of pure and mixed hydroxides

By Sampat Dayal Jha

(Eingegangen am 30. Juni 1954)

The present work aims at establishing the change taking place upon heating thin films, which are obtained by keeping solutions of some metallic sulphates near ammonium-hydroxide solution. The films were obtained on a nickel-gauze and washed by floating on distilled water and studied with a Finch-type electron-diffraction camera by transmission-method.

Magnesium sulphate solution when kept near ammonia gives a film of $Mg(OH)_2$ which shows a ring pattern found to be hexagonal and the graphite calibration showed c. = 4.746 and a. = 1.573. This film of $Mg(OH)_2$ was heated on a nickel-gauze at a temperature of 300° C for an hour and the resultant pattern showed MgO with traces of $Mg(OH)_2$. At 325° C the hydroxide is converted completely into oxide in about half an hour. MgO gave a face-centered cubic pattern.

Aluminium sulphate solution placed near ammonia solution gave a film of a halo-pattern, showing that it is non-crystalline. This film on heating at about 650° C for twenty-four hours shows a ring pattern, which is face-centered cubic and corresponds to γ-alumina.

If $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and $Al_2(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$ solutions are mixed in molar proportions and the film formed by keeping ammonia solution near it, is examined, it shows a halo-pattern, but if this film is heated at about 800° C. for twenty-four hours, it gives a ring-pattern which is face-centered cubic and corresponds to Magnesium-spinel.

Berrylium sulphate solution when placed near ammonia solution gives a halo-pattern, and on heating at 250° C for one hour, and at 300° C for about half an hour, the film crystallizes out and gives a ring-pattern, found to be hexagonal with $a_0 = 2.68$. and $c_0 = 4.36$. The positions of the rings in the crystalline pattern correspond to the position of the haloes in the non-crystalline pattern, hence it appears that when a solution of $BeSO_4$ is placed near ammonia and the specimen examined in camera it is only BeO and not α-$Be(OH)_2$ or its β variety.

When solutions of berrylium-sulphate and aluminium-sulphate are mixed in molar proportions and kept near ammonia solution, the film gave a halo transmission pattern and on heating at about 1000° C for 24 hours it crystallised out and gave a ring-pattern found to be pseudo-hexagonal and the spacings correspond to Bragg's (1) data rather than to chrysoberryl data of a. s. t. m. file.

It shows that substances in thin films can crystallise at a lower temperature than in bulk. The presence of non-crystalline substances also exerts a inhibiting influence in the process of crystallisation.

References

1) Bragg and Brown; Proc. Roy. Soc. (London) **111**, 34 (1926).

Tagungsberichte

Tagungsbericht über das „Erweiterte Kolloquium des staatlichen Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie“ in Freiburg/Breisgau, 8. bis 10. April 1954

Von K. Jäckel/Marburg/L.

(Eingegangen am 12. Juni 1954)

Wie alljährlich fand auch im letzten April das erweiterte Kolloquium des staatlichen Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie in Freiburg/Brsg. statt. Dieses sogenannte „Staudingersche Geburtstagskolloquium“, das zu einem festen Begriff in der Fachwelt geworden ist, stand dieses Jahr unter dem Zeichen der Nobelpreisverleihung an Herrn Prof. Dr. Staudinger. So war diesmal eine besonders zahlreiche Beteiligung von Besuchern des In- und Auslands zu verzeichnen.

Das reichhaltige, dreitägige Vortragsprogramm stand unter der souveränen Diskussionsleitung des Hausherrn. Nach den Vorträgen entspannen sich meist sehr lebhafte und interessante Diskussionen, so daß teilweise sogar die Einhaltung des Zeitplanes unmöglich wurde. Neben einer Reihe thematisch isoliert stehender Beiträge ergaben sich gewisse Vortragsgruppen. Am ersten Vormittag standen Themen aus dem Gebiet der Naturstoffchemie auf dem Programm: **Die Gewinnung und die Eigenschaften der Thymonukleinsäure** (R. Signer), **Die Darstellung einheitlicher höhermolekularer Peptide** (G. Schramm, H. Restle) und über den **Fermentativen Abbau von Stärke und die Spezialität der stärkeabbauenden Fermente** (E. Husemann).

Bei der Mehrzahl der Vorträge und in den Diskussionen trat immer wieder deutlich die enge Verknüpfung chemischer und physikalischer Methodik und Betrachtungsweise auf dem Gebiete der Hochpolymeren hervor. Auf diese Einheit ist im Laufe der Tagung wiederholt hingewiesen worden. Das erscheint dem Ref. um so wesentlicher und erfreulicher, als sonst auf den meisten Fachtagungen die Grenze zwischen Chemie und Physik der Hochpolymeren deutlich betont wird (leider) und hier ein Chemisches Institut eingeladen hatte, das dazu noch unter der Leitung des Vaters der makromolekularen Chemie steht.

Daß der Chemiker heute imstande ist, allgemein — und damit auch dem Physiker — definierte und in ihrer Konstitution bekannte hochpolymere Stoffe herzustellen, zeigte besonders deutlich ein Vortrag, der sich mit der **Strukturaufklärung linearer Polyester befaßte** (H. Batzer). Hier wurde mit umfassenden polymeranalogen Umsetzungen am Beispiele eines Polyesters, der auf vier verschiedenen Wegen unabhängig voneinander dargestellt worden ist, eine Substanz charakterisiert, von der es z. B. nunmehr sicher bewiesen ist, daß sie unverzweigt ist. Und dabei erfolgten die vergleichenden Untersuchungen der Eigenschaften der einzelnen Produkte mit physikalischen Methoden.

Ein Vortrag befaßte sich mit dem **Thermischen Abbau von Polymethacrylestern** (E. Stirnemann). Mit mechanischen Testmethoden wie Schlagbiegefestigkeit, Reißfestigkeit, Biegefestigkeit usw. wurde der Verlauf dieses Abbaus unter verschiedenen Bedingungen verfolgt. Bei Temperung oberhalb der Erweichungstemperatur zeigt sich stets in den Modul-Temperungszeitkurven ein bisher unerklärtes Maximum. Der Abbau führt nicht zum Monomeren und ist unabhängig vom Molekulargewicht der Probe. Unterhalb 150° C wurde an dem untersuchten Material auch kein Endgruppenabbau festgestelt.

Mit der **Lichtstreuung von Makromolekülen, die in einem elektrischen Feld orientiert** sind, befaßte sich ein anderer Beitrag (Ch. Sadron, C. Wippler, H. Benoit). Zu den aus Experimenten gewonnenen Erkenntnissen wurde eine entsprechende Theorie entwickelt, die mit der Erfahrung hinreichend gut übereinstimmt. Die Experimente sind an dipolbehafteten Substanzen (Nitrozellulose) durchgeführt worden, während die Rechnung in voller Allgemeinheit auch auf dipollose Makromoleküle zutrifft. Als interessantes Ergebnis kommt man so zu Aussagen, die Orientierung und Deformation des gelösten Knäuels betreffen. Es ergeben sich gewisse Parallelen zum elektrooptischen Kerreffekt, der in diesem Falle allein weitergehende Aussagen über die Molekülgestalt nicht ermöglicht. Die neue Methode dagegen erlaubt dies.

Der **Lösungsmitteleinfluß auf die optische Anisotropie von Kettenmolekülen** läßt sich bei der Strömungsdoppelbrechung durch Berücksichtigung der Wechselwirkung aller Kettenglieder aufeinander theoretisch erfassen und deuten (F. Peterlin). Damit wird es möglich, auf die Eigenanisotropie des einzelnen Fadenelementes zu schließen. Ferner ist nun der parabolische Verlauf der Doppelbrechungskurven, als Funktion der Brechungsindices verschiedener Lösungsmittel aufgetragen, zu erklären.

Mit **Kristallisations- und Orientierungserscheinungen an verschiedenen Polyäthylenen hohen Molekulargewichts** beschäftigte sich ein anderer Vortrag (G. Natta und P. Corradini). Je nach der Herstellungsmethode ergaben sich zunächst durch vergleichende röntgenographische und ultrarotspektroskopische Untersuchungen charachteristische Unterschiede in der Struktur der Polymerisate (faserartig, teilweise vernetzt usw.). Verformung und hohe Druckbeanspruchung führt zu aufschlußreichen Beobachtungen bezüglich der Kristallitorientierungen. Es wurde weiter über das Auftreten eines charakteristischen reproduzierbaren Winkels, der sich bei der Kaltverstreckung der Proben auf über 500 % zwischen den Kristallitachsen einstellt, berichtet. Ferner wurde darauf hingewiesen, daß eine

große Anzahl technischer Polyäthylene verzweigte Ketten aufweisen.

Die vielfältigen **Herstellungsmöglichkeiten des Polytrifluorchloräthylens** erläuterte ein weiterer Vortrag (G. Bier). Betrachtungen über mögliche radikalische und ionische Reaktionsmechanismen führten zur eingehenden Diskussion einzelner technisch angewandter Verfahren. Dabei wurde wiederholt auf die starke Temperaturabhängigkeit, auf die starke Temperaturbeeinflußbarkeit des Reaktionsverlaufes und die dadurch verursachte mögliche Verschiedenheit der Endprodukte hingewiesen.

Nach einem Vortrag über **Fragen der Zellulosechemie,** der sich mit verschiedenen Arten natürlicher Zellulose befaßte (H. Krässig), folgten zwei Beiträge über die **Struktur der Zellulose** auf Grund von Röntgenuntersuchungen (P. H. Hermans, B. G. Rånby). Dabei wurden im einzelnen Probleme wie Kristallinitätsgrad, Kristallitgröße und Struktur erörtert. Die **Molekulargewichtsverteilung bei verschiedenen natürlichen Zellulosearten** war Gegenstand eines weiteren Beitrages (G. V. Schulz). Hier wurde eingehend der für die experimentelle Untersuchung notwendige komplizierte Reinigungs-, Lösungs- und Fällungsprozeß besprochen, den die Labilität der nativen Zellulose gegenüber chemischen Eingriffen erfordert. Die Molekulargewichtsverteilung weist mehrere typische Häufungspunkte auf, die aber sicher nicht in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen. An diese Vorträge schloß sich eine äußerst lebhafte Diskussion an, die immer wieder auf die Kristallitstruktur und die sog. „Lockerstellen“ einging.

Aus dem Gebiet der Siliconchemie folgte ein Experimentalvortrag über **Acetale des Formaldehyds mit Methylsilanolen** (F. H. Henglein). Die Vielzahl unterschiedlicher Produkte — vom dünnflüssigen Öl über den kautschukelastischen Körper bis zum festen Block — dieser Substanzklasse wurde an zwei charakteristischen Beispielen theoretisch und experimentell erörtert und durch Schaustücke belegt.

Die chemischen und wichtigsten physikalischen Eigenschaften der dem Terylen nahestehenden **Polyester des Chinits** faßte ein weiterer Beitrag zusammen (H. Batzer). Dabei wurde neben der Diskussion stereochemischer Probleme auf die guten Fasereigenschaften dieser Substanzen hingewiesen.

Hieran schloß sich ein Bericht über die **Viskosität von Lösungen starrer Stäbchenmoleküle** (W. Kern) an. Im Modellversuch wurden an Derivaten des Quaterphenyls Viskositätsmessungen besprochen, die in einem auf große Genauigkeit entwickelten Durchlaufviskosimeter ausgeführt worden sind. Die teilweise überraschenden Ergebnisse führten zu einer lebhaften Diskussion.

In einem exakten Vergleich aller praktisch angewandten Methoden, die zur **Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Substanzen** dienen, erörterte G. Meyerhoff sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Grundlagen der einzelnen Verfahren. In einer Zusammenstellung wurde die jeweils erreichbare Absolutgenauigkeit und die relative Fehlerbreite beschrieben und eine Übersicht der wichtigsten Charakteristika der einzelnen Theorien gegeben. Es wurde u. a. nachgewiesen, daß die Bestimmung der Viskositätszahl zu verläßlichen und erstaunlich genauen Werten führt, wenn die Meßapparatur mit einer Substanz geeicht wird, deren Molekulargewicht aus Sedimentationsmessungen (Ultrazentrifuge) bekannt ist.

Um die Schwierigkeiten, die sich immer wieder für die unmittelbare Vergleichbarkeit der Viskositätszahlen ergeben, zu beseitigen, schlug G. V. Schulz in einem weiteren Beitrag die **konventionelle Festlegung eines endlichen Geschwindigkeitsgefälles** für die Viskositätsmessung vor. Damit entfielen vor allem für den Praktiker sowohl experimentelle als auch rechnerische Komplikationen, die sich neben der Extrapolation auf die Konzentration Null bei der ebenfalls theoretisch geforderten Extrapolation auf das Geschwindigkeitsgefälle Null ergeben. Zugleich wäre damit eine von Apparat und örtlicher Übung unabhängige Vergleichbarkeit der Viskositätszahlen erreicht. Die lebhafte Diskussion dieser Ausführungen sowohl von seiten der reinen Forschung wie vor allem auch von seiten der Industrie zeigten deutlich das echte Bedürfnis nach einer solchen Vereinbarung.

Schon wegen der Seltenheit eines Vortrages über die **Perlpolymerisation** sei auf die Behandlung dieses technisch so wichtigen Vorganges hingewiesen (E. Trommsdorf). Dem augenblicklichen Stand der Forschung entsprechend wurde dabei in qualitativer Weise auf Fragen des kinetischen Ablaufes der Polymerisation in den beiden Phasen, auf den Reinheitsgrad und die Einheitlichkeit der Produkte eingegangen.

Über eine Reihe **polymeranaloger Umsetzungen** an **Polyamiden** berichtete H. Hopff mit erstaunlich großem experimentellem Material eingehend über die Formalisierung von Polyamiden und diskutierte einige besondere Beispiele. Neben chemisch interessanten Problemen wie dem der Vernetzung bei einer solchen Behandlung — die übrigens nur zu maximal 70 % erreicht werden kann — wurden auch die Veränderungen der Eigenschaften solcher Produkte wie z. B. mechanisches Verhalten, Wasserbruch usw. besprochen.

Der Vortrag über die **Wasserstoffbrücken in den Polyamiden** war über das hier rein Fachgebundene insofern sehr interessant, als der Vortragende auch kurz über den neuesten Stand der Forschung auf diesem Gebiete einging (R. Brill). Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wurden dann die Verhältnisse bei den verschiedenen Polyamidarten diskutiert. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem kaltverstreckten Material zuteil. Die thermische Vergütbarkeit, d. h. die mögliche zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken durch Tempern, wurde auf Grund der für die Kristallitbildung maßgeblichen Verhältnisse in der Elementarzelle am orientierten Material erläutert.

Das abschließende Referat über **Ablauf und Gleichgewicht der ε-Caprolactampolymerisation** befaßte sich eingehend mit reaktionskinetischen Erörterungen (A. Matthes). Hieran schloß sich besonders von seiten der Industrie eine lebhafte und ausgiebige Diskussion an.

Da alle Zuhörer bis zum letzten Vortrage des Programms ausharrten, erübrigt sich ein besonderes Lob dieser vorzüglichen Tagung. Vielleicht charakterisierte ein schwedischer Teilnehmer das diesjährige Staudinger-Kolloquium am besten, wenn er anschließend an seinen Vortrag sagte: Ich bin hier in diesem Kreise der erste Schwede überhaupt, aber ich werde nicht der letzte sein.

Bericht über die 53. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie in Bayreuth vom 28.—29. Mai 1954

Von J. Stauff (Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 14. Juli 1954)

Das Hauptthema der diesjährigen Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft war Kernchemie. Daneben wurden eine Reihe von Vorträgen aus dem Gebiet der allgemeinen physikalischen Chemie und Elektrochemie gehalten, von denen einige, die das Gebiet der Kolloidchemie berühren, nachfolgend kurz referiert werden. (Autoren in alphabetischer Reihenfolge.)

Hoffmann, E. G. und H. Hoberg, (Max-Planck-Institut, Mülheim / Ruhr), **Molekulargewichtsbestimmung durch radioaktive Indizierung an Polyestern.**

Es wird kurz eine Anordnung skizziert, mit der sich Molekulargewichte von mindestens 20.000 noch einwandfrei ebulliometrisch ermitteln lassen. So konnte u. a. das MG eines fraktionierten Polyäthylens von ca. 18000, gemessen in mehreren Lösungsmitteln, auf rund + 2% genau festgelegt werden. Einige Eigenheiten im Konzentrationsverlauf der spezifischen Siedepunktserhöhung ließen sich als apparativ bedingte Effekte erkennen und durch besondere Dimensionierung der Apparatur beseitigen. Es erscheint trotzdem nicht geraten, aus der bei ebullioskopischen Messungen auftretenden Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Siedepunktserhöhung theoretische Schlüsse zu ziehen. Die bei der Ausarbeitung der Methode gewonnenen Erfahrungen zeigten nämlich, daß bei Anwendung der Ebulliometrie auf makromolekulare Stoffe außer mit dem Problem der Empfindlichkeitserhöhung der Temperaturanzeige vor allem mit einer vergrößerten Schwierigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen Dampf und Flüssigkeit zu rechnen ist. Es erwies sich deshalb als unerläßlich, die Methode über den gesamten Bereich mit Substanzen bekannter MG's zu kontrollieren. Bis 5000 dienten Substanzen, deren MG aus der Synthese folgt (z. B. Raffinosehendekabehenat MG 4046). Zur Eichung im Gebiet höherer MG dienten verschiedene fraktionierte Polyester, deren MG durch radioaktive Endgruppenbestimmung festgelegt werden konnte. Die Eindeutigkeit der Endgruppenbesetzung konnte durch Nachkondensation mit einem Überschuß des Diols gesichert werden. Solche an den Enden nur mit Hydroxylgruppen besetzte Polyester ließen sich mit p-Toluolsulfochlorid, das mit 35_S indiziert war, quantitativ umsetzen. Wichtig für die Empfindlichkeit der Methode ist, daß die spezifische Aktivität dieser Produkte nicht direkt sondern erst nach Anreicherung durch chemischen Aufschluß und Abscheidung des Schwefels als $BaSO_4$ bestimmt wird. Die an den gleichen Produkten ebulliometrisch und radioaktiv bestimmten MG stimmen ausgezeichnet überein.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse lassen es als aussichtsreich erscheinen, die so verfeinerte Ebulliometrie bis zu MG um 30 000 anzuwenden, radioaktiv dagegen müßten sich noch MG von 10^5—10^6 erfassen lassen, vorausgesetzt, daß sich die Endgruppen so hochmolekularer Stoffe noch umsetzen und daß sich die zur Indizierung verwandten Isotope chemisch anreichern lassen.

Kahlweit, M. und H. Strehlow-Göttingen, **Über die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Chinolin bei Anwesenheit organischer Salze:**

Zwischen Wasser und Chinolin wurde ein Salz mit organischem Kation und anorganischem Anion ins Gleichgewicht gebracht. Wegen der verschiedenen Löslichkeiten der beiden Ionenarten in den beiden Lösungsmitteln bildet sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine elektrische Doppelschicht aus, die eine starke Verminderung der Grenzflächenspannung zur Folge hat. Bei Zugabe eines Salzes mit anorganischem Kation und organischem Anion überlagert sich der ersten Doppelschicht eine zweite mit umgekehrtem Vorzeichen. Variiert man bei der Messung der Grenzflächenspannung bei konstanter Gesamtkonzentration den Molenbruch der beiden Salze, so kompensieren sich die Doppelschichten bei einem bestimmten für beide Salze spezifischen Verhältnis, so daß die Grenzflächenspannung dort ein Maximum annimmt. Wenn das zugrunde gelegte Bild richtig ist, so muß sich an dieser Stelle auch das Vorzeichen des Zeta-Potentials umkehren. Diese Konsequenz wurde experimentell bestätigt.

Klein, E.-München, **Über die Abhängigkeit der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen und der Korngröße:**

Es wurden äußerst feinkörnige Emulsionen hergestellt (Mikrate), die sich nur in ihrer Korngröße unterscheiden. Eine chemische Reifung scheint im Gebiet dieser Kerngrößen zu unterbleiben, wie aus Vergleichsversuchen mit inerter bzw. aktiver Gelatine gefolgert werden kann.

Es wird eine genaue Statistik der Korngrößenverteilung durchgeführt. Es ergibt sich eine Gauß-Verteilung in Bezug auf den Logarithmus des Korndurchmessers.

Als Empfindlichkeitskriterium wird die Inertia gewählt ($I.t$) (Entwicklung zu γ_∞).

Logarithmus Empfindlichkeit gegen Logarithmus Korndurchmesser aufgetragen liefert eine lineare Beziehung mit dem Anstieg 3,15, so daß man als Funktion zwischen Empfindlichkeit und Korndurchmesser ansetzen darf:

$$\frac{1}{(It)^*} = A \cdot d^3$$

Die Empfindlichkeit steigt mit dem Volumen des Kornes. Es wird auf die Möglichkeit theoretischer Schwärzungsbelichtung von Mikratschichten hingewiesen.

Kraus, W.-München, **Über die langwellige Absorption polarisierter Polyene:**

Bei der Polarisation von Polyenen durch geeignete elektrophile Substanzen verschiebt sich die langwellige Bande gesetzmäßig mit der Zahl der Konjuenbindungen.

Es lassen sich die Überlegungen von H. Kuhn hinsichtlich des eindimensionalen Elektronengases anwenden, wobei eine Störenergie $V_0 \sim 0{,}3$ eVolt in Ansatz zu bringen ist. Der durch Polarisation entstehende Grundzustand liegt um $\sim 1{,}7$ eVolt höher

als der nichtpolarisierte Grundzustand. Bisherige Angaben über derartige Absorptionen lassen sich nur schwer verwenden, weil fast nie zu ersehen ist, ob es sich um den primären polarisierten Zustand oder um den eines Folgeproduktes handelt.

Funktionelle Gruppen machen sich weniger in einer Verschiebung der Absorption als in einer Variation der Stabilität der polarisierten Zustände bemerkbar.

Maier, W.-Göttingen, **Die dielektrische Anisotropie homogen orientierter kristallin-flüssiger Schichten verschiedener Azoxyphenoläther:**

An magnetisch homogen orientierten Schichten von 4.4'-Di-p-methoxy-azoxybenzol (C_1) und 4.4'-Di-p-n-pentoxy-azoxybenzol (C_5) wurden die Hauptdielektrizitätskonstanten ε_1 (parallel zur Symmetrieachse) und ε_2 (senkrecht dazu) im gesamten kristallin-flüssigen Temperaturbereich gemessen. In allen Fällen ergab sich eine streng lineare Temperaturabhängigkeit. Wendet man die auf ellipsoidförmige Moleküle erweiterte Onsagersche Theorie auf ε_2 an und entnimmt man die Verschiebungspolarisation aus Brechungsindex-Messungen am Kristall, so kann man die senkrecht zur Molekülläng sachse stehende Dipolmomentkomponente bestimmen. Man erhält Werte, die vermuten lassen, daß in der kristallin-flüssigen Phase die Teilmomente der Äther-Endgruppen sich herauskompensieren. Diese Deutung wird durch ε-Messungen an der kristallin-flüssigen Phase des Di-p-n-hexoxy-azoxybenzols unterstützt.

Oel, H. J. und H. Strehlow-Göttingen, **Über Elektrokapillarität unpolarisierter Quecksilberelektroden:**

Die Grenzflächenspannung einer Quecksilberelektrode, die sich im elektrochemischen Gleichgewicht in einer Lösung mit durchtrittsfähigen Ionen befindet, wurde als Funktion des Elektrodenpotentials gemessen. Es wurde gefunden, daß bei etwa +0,4 bis + 0,5 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode stets ein Maximum der Grenzflächenspannung auftritt, unabhängig davon, mit welchem Komplexbildner das Potential eingestellt wird.

Dieses Maximum der Grenzflächenspannung kommt daher nicht auf Grund chemischer Adsorption sondern infolge Verschwindens der Ladung der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze zustande.

Um diese Auffassung zu bestätigen, wurde die Ladung der Doppelschicht direkt gemessen und gefunden, daß die Ladungs/Potentialkurve der Grenzflächenspannungs/Potentialkurve entspricht.

Dieses Verhalten unpolarisierter Elektroden wurde mit der bekannten Elektrokapillarkurve polarisierter Quecksilberelektroden verglichen, deren Maximum bei Abwesenheit kapillaraktiver Stoffe etwa bei —0,2 Volt liegt.

Rehage, G. und E. Jenckel-Aachen, **Über ein allgemeines Kriterium der Güte von Lösungsmitteln in nieder- und hochmolekularen Lösungen:**

Bei allen Löslichkeitsproblemen enthalten die thermodynamischen Formeln den Ausdruck $\frac{\delta^2 G}{\delta x^2}$, den man als Maß für die Güte eines Lösungsmittels (L. M.) ansehen kann. Hierbei ist G die molare freie Enthalpie der Mischung und x der Molenbruch des gelösten Stoffes. Ausgehend vom Stabilitätskriterium einer binären Mischphase $\frac{\delta^2 \overline{G}}{\delta x^2} \geq O$ bzw. $\frac{\delta^2 G^E}{\delta x^2} \geq -\frac{RT}{x(1-x)}$, wobei G^E die molare freie Zusatzenthalpie bedeutet, wird die Güte eines L. M. folgendermaßen definiert: Ein L. M. ist um so besser, je positiver $\frac{\delta^2 G_m^E}{\delta x^2}$ ist, und um so schlechter, je negativer $\frac{\delta_2 G_m^E}{\delta x^2}$ ist. In einer idealen Mischung, die in Bezug auf die Löslichkeit indifferent ist, ist $\frac{\delta^2 G_m^E}{\delta x^2} = O$. Es wird gezeigt, daß diese Definition in Übereinstimmung ist mit der Erfahrung. Folgende Probleme werden erörtert:

1. Die Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit.
2. Die gegenseitige Löslichkeit von zwei Flüssigkeiten.
3. Die Bestimmung der Güte eines L. M. durch Auswertung von Dampfdruckmessungen und Messungen des osmotischen Druckes.

Für hochpolymere Lösungen eignen sich zur Bestimmung der Güte eines L. M. besonders:

1. Die Aufnahme von Entmischungskurven und die Bestimmung der kritischen Entmischungstemperatur.
2. Die Bestimmung des 2.Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes durch Messung des osmotischen Druckes oder der Lichtzerstreuung.
3. Die Bestimmung der Wechselwirkungskonstante X der Flory-Huggins-Gleichung.

Schindewolf, U.-Göttingen, **Anisotropie der Leitfähigkeit strömender Polyelektrolytlösungen:**

Die Leitfähigkeit einer Polyelektrolytlösung wird anisotrop, wenn die Lösung so in Strömung versetzt wird, daß innerhalb der bewegten Flüssigkeit ein Strömungsgefälle auftritt. Der Effekt kommt zustande durch eine Orientierung der länglichen Polyionen (Rotationsellipsoide), deren Beweglichkeit in Achsenrichtung größer, senkrecht dazu kleiner ist als ihre Beweglichkeit ohne Vorzugsrichtung. So erklärt sich, daß die Leitfähigkeit der strömenden Lösung in Strömungsrichtung größer (bis zu 40 %), senkrecht zur Strömungsrichtung kleiner (bis zu 20 %) ist als die Leitfähigkeit einer ruhenden Lösung, in der die Teilchenachsen statistisch verteilt sind. Mit zunehmendem Strömungsgefälle oder steigendem Molekulargewicht wird die Ausrichtung vollständiger, die Anisotropie wird stärker. Bei Konzentrationserhöhungen oder Fremdelektrolytzusätzen sinkt der Dissoziationsgrad der Polyionen, die vorher gestreckten Teilchen werden stärker verknäult und daher weniger leicht orientierbar; die Anisotropie muß sinken. Die hier beobachtete Leitfähigkeitsanisotropie, die von K. Heckmann erwartet und auch an Seifenmizellen gefunden wurde, steht in Parallele zur Strömungsdoppelbrechung von Makromolekülen.

Schlögl, R.-München, **Zur Theorie des Diffusionspotentials und Ionentransportes in freier Lösung und geladenen Membranen:**

Unter der Voraussetzung idealer Lösungen lassen sich die Nernst-Planckschen Differentialgleichungen für den Transport von Ionen im elektrischen

Felde bzw. in einem Konzentrationsgefälle unter stationären Bedingungen auch für verschieden-wertige Ionen geschlossen integrieren. Die Flußgleichungen werden in Parametergestalt erhalten. Die Theorie ist als Verallgemeinerung der von T. Teorell für 1,1-wertige Elektrolyte aufgestellten Transportgleichungen in geladenen Membranen aufzufassen. Für den Grenzfall verschwindender Membranladung und verschwindenden elektrischen Stromes erhält man die Formeln von H. Pleijel zur Berechnung des Diffusionspotentials in Gemischen beliebigwertiger Salze.

Weltzien, W. und J. Juilfs-Krefeld, **Die fraktionierte Fällung von Polyamiden:**

Die mit den üblichen Fraktionierverfahren erhaltenen Kettenlängenverteilungskurven sind in ihrer Form von den Versuchsbedingungen abhängig. Zur Ausschaltung dieser Abhängigkeit wird eine neue Fraktioniermethode angegeben, mit welcher die Abtrennung der Moleküle mit dem jeweils niedrigeren Polymerisationsgrad erfolgt. Die Einflüsse von der Vorbehandlung der Fasersubstanz und von den Meßbedingungen werden eingehend diskutiert.

Bücherbesprechungen

The Chemical Structure of Proteins (Die chemische Struktur der Proteine). Von Westenholme-London. Ein Ciba-Foundation-Symposium. XII, 222 Seiten mit mehr. Abb. (London 1953, J. & A. Churchill Ltd). Preis: geb. s. net. 25.—.

Auf einer zwanglosen Diskussionstagung wurden von einer internationalen Auswahl von Fachkollegen über den letzten Stand ihrer Arbeiten über die Struktur der Proteine berichtet. Diese Vorträge einschließlich der Diskussionsbemerkungen sind in dem vorliegenden Buch in ansprechender Weise zusammengefaßt.

Es wurden behandelt:

Die Fraktionierung der Proteine, hierbei die Auswahl geeigneter Bedingungen und Methoden für die Lösung von Strukturfragen, Chromatographie (Ribonuclease und Lysozym), Gegenstromverteilung (Insulin-Glucagon), Peptide normaler Gewebe, Endgruppenbestimmung, hierbei neue Methoden wie Reduktion der Ester mit Lithiumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid, die Verwendung von Phenylisothiocyanat, hierzu die Wirkung spezieller Peptidasen, Acylwanderung, Peptidkettenabbau von beiden Enden, Protamine und Nucleoprotamine, Crystalbumin-Fraktionierung und elektronenoptische und chemische Studien des Kollagens.

Durch diese Veröffentlichung werden die wertvollen Beiträge des Symposiums einem weiteren interessierten Kreis zugänglich gemacht, der Verlag hat an der Ausstattung insbesondere bei den Bildern nicht gespart.

Stauff (Frankfurt/M.)

Fibres from Synthetic Polymers (Fasern aus synthetischen Polymeren). Herausgegeben von Rowland Hill-Bristol. X, 554 Seiten mit 90 Abb. (Amsterdam, Houston, New York, London 1953. Elsevier Publishing Comp.) Preis: geb. 42,— net.

Der Name des Herausgebers, Dr. Rowland Hill, eines prominenten Mitglieds des Terylene Council der Imperial Chemical Industries, gibt Gewähr dafür, daß ein Werk von internationalem Rang geschaffen wurde, das sich den vorausgegangenen Bänden in Elseviers Polymer Series würdig anschließt. Unter den Verfassern der einzelnen Kapitel befinden sich so bekannte wie der Erfinder des Terylens, J. R. Whinfield, der Farbstoff-Fachmann der I. C. I. T. Vickerstaff oder der Faserforscher M. Preston, um nur einige zu nennen. Einen so umfangreichen Stoff, wie ihn heute das Gebiet der synthetischen Fasern darstellt — von mathematischen Problemen des Polymerisationsmechanismus angefangen bis zu Feinheiten der Fasererzeugungstechnik — hätte man, ohne den Vorwurf der Breite fürchten zu müssen, auf einem mehrfach größeren Raum behandeln können. Daß dies auf rund 500 Seiten geschehen konnte, ist der meisterlichen Hand des Herausgebers zu danken, der überall auf das Wesentliche zu beschränken wußte.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Einführung in die Kristallchemie. Von R. C. Evans-Universität Cambridge. Übersetzt von E. Thilo. VIII, 307 Seiten mit 113 Abb. (Leipzig 1953, Verlag Joh. Ambr. Barth) Preis: geb. DM 14,—.

E. Thilo hat die dankenswerte Arbeit übernommen, die 3. Auflage (1948) des 1939 von Evans erschienenen Werkes ins Deutsche zu übersetzen und mit einigen Hinweisen auf vor allem deutsche Publikationen zu versehen. Das Buch dient nach dem Willen seines Verfassers dazu, Einblicke in die prinzipiellen Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und physikalischen und chemischen Eigenschaften der Festkörper zu vermitteln, wobei auf die wesentliche Literatur, soweit sie vor 1937 bestand, eingehend hingewiesen wird. Dieser Aufgabe wird das klar geschriebene und mit übersichtlichen Figuren und Diagrammen reich ausgestattete Werk vollauf gerecht, beispielsweise bei der Behandlung der Bindungskräfte im Gitter und der Charakterisierung der Gittertheorien von Born, Landé, London, Heitler, Mayer, Hund, Pauling, Slater, Lennard-Jones, Mulliken, Sommerfeld, Bloch, Dehlinger, Wigner, Seitz u. a. Der Hauptteil befaßt sich mit binären Legierungssystemen (idealer Mischkristall, Überstrukturen, Ordnungs- und Unordnungszustände, Einlagerungsstrukturen) und Ionenverbindungen, aufgeteilt in isodesmische, mesodesmische und anisodesmische Strukturen. Spinell und Perovskit vom normalen und anomalen Typ mit und ohne Defektstruktur, Borate, Silikate, Germanate und ihr Zusammenhang mit den 5 Pauling'schen Regeln sowie Komplexbildner mit und ohne Kristallwasser werden hierbei an Hand typischer Beispiele eingehend behandelt (95 Seiten). 3 Kapitel befassen sich mit homodesmischen homöopolaren Kristallgittern, Wasserstoff enthaltenden Ionen und Molekülverbindungen. Dagegen kommen Flüssigkeiten, unterteilt in ideale und pseudokristalline, sowie flüssige Kristalle, Gläser und Makromolekulare etwas zu kurz, zumal hier nach 1937 manches Neue entstand. Besonders nachdrücklich verweist Verf. an verschiedenen Stellen auf den Umstand, daß ohne die Röntgenstrukturanalyse unsere Kenntnisse vom Wesen des festen Zustandes auch heute noch äußerst mangelhaft wären, geht auf die Röntgenmethode selbst aber nicht ein.

Hosemann (Berlin)

Die Herkunft der Kunststoffe. Vier Tafeln zum Handgebrauch. Von Hansjürgen Saechtling-Troisdorf (München 1952, Hanser Verlag). Preis: geb. DM 3,80.

In einer übersichtlichen Darstellung, auf vier Tafeln: Kunststoffe aus Naturstoffen, „Klassische" Kondensationsharz-Kunststoffe, Polymerisations-Kunststoffe, Neuere Polykondensations- u. Polyadditions-Kunststoffe, wird die Herkunft der verschiedenen Kunststofftypen verdeutlicht. Zu diesen Tafeln gehört eine kurze Einführung und ein Stoffregister. Eine weitere Tafel gibt Anweisungen zur Bestimmung eines Kunststoffes an einfachen Unterscheidungsmerkmalen. Für den Handgebrauch sehr nützlich!

F. H. Müller (Marburg/L.)

Katalog 8/1954.

Chemie und Grenzgebiete der Chemie. (Weinheim 1954, Verlag Chemie). Lieferung kostenlos.

Dieser Katalog enthält ein Angebotsverzeichnis einschließlich Preisangaben über einen großen Teil der Bücher und Zeitschriften auf dem Gebiet der Chemie, Technik und Physik der letzten Jahre.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Rubber Red Book. Directory of the rubber industry 1953/54. 1195 Seiten (New York 1953, Rubber Apr.). Preis: geb. $ 10.—.

Das vorliegende Buch ist ein für die Kautschukindustrie und damit verkoppelte Industrien gedachter Führer, der Zusammenstellungen über Fabrikationsstätten in USA und Canada, über Produkte, sowohl hinsichtlich der synthetischen und natürlichen Kautschuke, als auch der in der Kautschukindustrie notwendigen Zusatzprodukte, Textilien, Ruß usw. enthält. Man findet Verzeichnisse der Handelsnamen nebst chemischer Zusammensetzung und Verwendungszweck; man findet Verzeichnisse der in der Kautschukindustrie tätigen Herren (in Gestalt einer Who's Who-Abteilung). Wichtig vor allem für die amerikanische Gummi-Industrie und Interessenten, die mit ihr zusammenarbeiten.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Führer durch die Technische Literatur 1954. (Hannover 1954, Weidemann's Buchhandlung). Lieferung kostenlos.

Der Katalog enthält Angaben von ca. 5000 im Jahre 1954 lieferbaren Fachbüchern unter Einschluß von etwa 100 ausländischen Büchern, mit Preisangaben, alphabetischem und Sachverzeichnis. Er deckt das gesamte technische Gebiet einschließlich der entsprechenden Zeitschriften.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Standard Analytical Methods for the Examination of Oils, Fats, Waxes and Soaps (as adopted by the German Commission, Berlin). Von N. N. Godbole, M. A., B. Sc. Ph. D.-Jaipur. VI, 140 Seiten mit mehr. Abb. (Eigenverlag des Übersetzers). Preis: $ 2.—.

Seit 1950 wird von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft ein Ringbuch der Deutschen Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart) abschnittsweise herausgegeben. Bis es vollständig vorliegt, bieten die Deutschen Einheitsmethoden 1930, Wizöff (derselbe Verlag) und ihre ausgezeichnete Übersetzung noch wertvolle, erprobte Verfahren für den Praktiker. Es ist deshalb zu begrüßen, daß der deutsche Verlag der Herausgabe der englischen Übersetzung zustimmte. Leider wurden in der englischen Ausgabe nur die Hauptüberschriften übernommen und viele Zwischenüberschriften nicht in die Augen fallend gedruckt. Trotz des Schönheitsfehlers, daß die englischen und deutschen Paragraphen-Nummern nur bis § 382 übereinstimmen, wird die Übersetzung vielen Fachgenossen willkommen sein.

B. Wurzschmidt (Ludwigshafen)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Akeley, D. F. und L. J. Gosting-Madison Wisc. USA, **Untersuchung der Diffusion von Mischungen gelöster Stoffe mit der Gouyschen Diffusionsmethode** (J. Amer. Chem. Soc. **75,** 5686, 1953). (11 S.)

Bei der Untersuchung von 2 oder mehr unabhängig diffundierenden Stoffen mit der Gouyschen Interferenzmethode wird üblicherweise der mittlere Diffusionskoeffizient nach der Flächenmethode erhalten. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten wird zweckmäßig die (bei polydispersen Systemen stets auftretende) Abweichung der zeitunabhängigen relativen Streifenlage von der Gaußschen Lage Ω gegen die reduzierte Streifenzahl aufgetragen. Diese beiden Größen werden durch Näherungsgleichungen mit dem Anteil jedes gelösten Stoffs und dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten verknüpft. Auch Gleichungen für die Berechnung des mittleren Diffusionskoeffizienten nach der Momentenmethode (vgl. N. Gralén, Kolloid-Z. **95,** 188, 1941) werden angegeben.

Es werden Versuche mit bekannten Mischungen gelöster Stoffe (KCl, Rohrzucker, Harnstoff) durchgeführt. Da in günstigen Fällen einige Zehntelprozent Gelöstes als Verunreinigung in einem anderen Gelösten auf Grund der Auftragung von Ω gegen die reduzierte Streifenzahl feststellbar sind, kann die Gouy-Methode als nützliches analytisches Hilfsmittel verwendet werden. Auch die Anwendung der Methode auf ein verunreinigtes Protein wird beschrieben.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Guinand, S. und J. Tonnelat-Paris, **Über die experimentelle Untersuchung makromolekularer Lösungen mit Hilfe der Lichtstreuung.** (J. Chim. Phys. **49,** 481, 1952). (19 S.)

Diese Untersuchungen hatten das Ziel, die Anwendbarkeit der Theorien von der Lichtstreuung durch Flüssigkeiten zur Bestimmung der Lösungen

von Hochpolymeren, und zwar von Proteinen und Viren, zu prüfen. Es wurde beobachtet, daß die Dimensionen kugeliger, stäbchenförmiger oder geknäuelter Teilchen bestimmt werden können, wenn sie größer als $^1/_{10}$ der verwendeten Wellenlänge sind. Bei allen Dimensionen ist die Bestimmung des Molekulargewichtes mit genügender Sicherheit möglich, wenn man ein anderes Molekül mit analoger Gestalt zum Vergleich heranzieht. Die absoluten Werte der Intensität der Lichtstreuung sind kritisch zu betrachten. Im allgemeinen sind relative Größen der Intensität am sichersten anzugeben. Die Methode gestattet auch, Veränderungen der Moleküle und Reaktionen zwischen den Molekülen zu untersuchen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Koller, J. E. und R. E. Washburn, **Die Diffusion der Phenylessigsäure in Wasser, gemessen durch Änderung der Oberflächenspannung.** (J. Amer. Soc. **76,** 2562, 1954).

Läßt man eine in Wasser gelöste Substanz durch eine stehende Kapillare mit Wasser diffundieren, so macht sich die Konzentrationsänderung während der Diffusion durch eine Änderung der Oberflächenspannung am anderen Ende der Kapillare bemerkbar. Hierauf wird eine relativ einfache Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten entwickelt, die an der Phenylessigsäure nachgeprüft wird.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Williams, J. W., R. L. Baldwin, W. M. Saunders und P. G. Squire-Wisconsin, **Grenzschichtverbreiterung bei Sedimentationsgeschwindigkeitsuntersuchungen. I. Der enzymatische Abbau von Serumglobulinen.** (J. Amer. chem. Soc. **74,** 1542, 1952). (6 S.)

Die Deutung des Verlaufes, in welchem die Grenzschicht bei Ultrazentrifugenuntersuchungen in der Zeiteinheit sich verbreitert, macht es möglich, die Einflüsse der Diffusion und der Heterogenität von Größe und Gestalt der Moleküle auszuschalten. Wenn die Moleküle unabhängig voneinander sedimentieren und diffundieren, läßt sich die folgende Gleichung ableiten:

$$\sigma^2/2t = D^* = D + D^2 s_m t + (p^2\omega^4 x_m{}^2 t/2).$$

In diesem Ausdruck bedeuten σ_2 das zweite Moment der Grenzschicht-Gradienten-Kurve, t die Zeit, D^* und D den scheinbaren bzw. den wahren mittleren Diffusionskoeffizienten, p die Standardabweichung der Verteilung der Sedimentationskonstanten in einem System, welches hinsichtlich Molekulargewicht und Molekülform heterogen ist, s_m die mittlere Sedimentationskonstante, ω die Winkelgeschwindigkeit der Ultrazentrifuge und x_m den Abstand zwischen der Mitte der Grenzschicht und dem Rotationszentrum der Ultrazentrifuge. Die Unterschiede der Sedimentationskonstanten, welche durch die Bandenverbreiterung hervorgerufen werden, sind $x_m t$, dagegen diejenigen, welche durch Diffusion verursacht sind, $t^{1/2}$ proportional. Bei t_∞ verschwinden die Einflüsse der Diffusion, und man erhält die absolute Verteilung der Sedimentationskonstanten der Moleküle in dem System. Die Standardabweichung für die Verteilung der Sedimentationskonstanten kann aus der Neigung der Kurve der scheinbaren Diffusionskoeffizienten D^* gegen $x_m t$ bestimmt werden. Die theoretischen Ergebnisse wurden auf γ-Globulingemische und pepsinverdautes γ-Globulin angewandt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

b) Anorganische Chemie

Krleža, F. und B. Težak-Zagreb, **Die Bildung des Silber-, Zink- und Aluminium-Hydroxyds im alkalischen Medium, das durch Hydrolyse des Harnstoffes erzeugt wurde.** (Arhiv kem. **25**, 125, 1953). (5 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung)

Die Silber-, Zink- und Aluminiumnitrat-Lösungen verschiedener Konzentrationen (0,0005—0,1 molar) wurden mit Harnstoff vermischt, so daß die Konzentration des letzteren konstant war (0,01, 0,05 oder 0,1 molar) und danach 4 oder 6 Stunden auf 90° C erwärmt. Die durch die Hydrolyse des Harnstoffs alkalisch gewordene Lösung verursachte die Bildung der Hydroxyde der entsprechenden Metalle. Die kritischen Konzentrationen der Salze, die für die Fällung der Hydroxyde nötig waren, wurden durch tyndallometrische Messungen der Fällungssysteme bestimmt. Es konnte festgestellt werden, daß für alle drei Systeme die kritische Salzkonzentration die gleiche war ($\sim$ 0,001 normal berechnet für das Nitrat-Ion). Bei den beschriebenen Versuchen spielt der p_H-Wert der Lösung eine wichtige Rolle, weiterhin die Vorbereitungsweise der Systeme, sowie die Dauer der Erwärmung der Lösungen.

E. Matijević (Zagreb)

Vouk, V. B., J. Kratohvil und B. Težak-Zagreb, **Die Löslichkeit des Silberbromids in wässerigen Lösungen des Kaliumbromids und des Silbernitrats bei 20° C.** (Arhiv kem. **25**, 219, 1953). (5 S., Orig. englisch)

Es wurde die Löslichkeit des Silberbromids in den Lösungen von Kaliumbromid und Silbernitrat bei 20° bestimmt. Die Messungen sind im Konzentrationsgebiete von $2{,}5\times10^{-7}$ bis 3,5 Mol/L für KBr und von 0,115 bis 4,05 Mol/L für $AgNO_3$ ausgeführt worden. Als Arbeitsmethoden wurden die tyndallometrische und die absorptiometrische angewandt. Das Gebiet der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in KBr-Lösungen wurde begrenzt und der Einfluß der Ionenstärke auf die Komplexlöslichkeit des Silberbromids kurz besprochen.

E. Matijević (Zagreb)

Karšulin, M. und A. Lahodny-Zagreb, **Die Bestimmung des Hydrargillitgehaltes in Bauxiten.** (Glasnik hem. društva **18**, 341, 1953). (7 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung)

Es wurde festgestellt, daß die quantitative Bestimmung des Hydrargillits in Bauxiten mittels der differential-thermischen Analyse wegen des komplexen Wasserverlustes undurchführbar ist. Aus diesem Grunde wurde eine andere Methode zur Bestimmung des Hydrargillits entwickelt, die auf der selektiven Auflösung des Bauxits in Natronlauge verschiedener Konzentration beruht. Diese Methode ermöglicht auch die Berechnung der mineralen Zusammensetzung des Bauxites.

E. Matijević (Zagreb)

Karšulin, M.-Zagreb, **Ueber die Genesis der Alumo-Silikate in Bauxiten.** (Glasnik hem. društva **18**, 461, 1953). (7 S., kroatisch mit deutscher Zusammenfassung)

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung jugoslavischer Bauxite des Dinara-Systems wurde mittels chemischer, thermischer, differential-thermischer, röntgenographischer, sowie auch mittels anderer physikalischer Methoden untersucht. Es wurde festgestellt, daß in den Bauxiten die gesamte, analytisch als SiO_2 bestimmte Kieselsäure gebunden, in Form von hydratisierten Alumo-Silikaten, vorliegt, und zwar je nach der Lagerstätte entweder als Kaolinit oder Kalloysit bzw. als Pyrophyllit oder Montmorillonit. Unter Bezugnahme auf die Resultate der Laboratoriumssynthesen hydratisierter Alumo-Silikate und auf Grund der Ver-

suchsergebnisse betreffend die Stabilität des Systems $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, sowie auch auf Grund der Terra-Rossa-Theorien der Bauxite, wurden Schemata der Bildung von Alumo-Silikaten in Bauxiten aufgestellt. Demnach entstehen die hydratisierten Alumo-Silikate in den Bauxiten des Tertiärs infolge der Ionenreaktionen in wässerigen Lösungen von Al- und Si-Ionen bei $p_H \sim 4{,}9$. Die Alumo-Silikate in den triasischen Bauxiten wurden hydrothermal gebildet.

E. Matijević (Zagreb)

d) Organische Chemie

Sluyterman, S. A. Ae. und H. J. Veenendaal-Eindhoven und Amsterdam, **Reaktionen von Polypeptidestern in festem Zustand.** (Rec. Trav. Chim. 71, 137, 1952) (15½ S.)

Der Methoxylgehalt von Polypeptidmethylestern beim Erhitzen auf 100° C wird über eine längere Zeitdauer verfolgt. Bei Tetraglycinmethylester nimmt der Methoxylgehalt erst nach einer Induktionsperiode von etwa 200 Stunden merkbar ab. Mit 11,9 % $-OCH_3$ zu Beginn beträgt er nach 70 Stunden noch 11,3 %, fällt nach 208 Stunden auf 7,9 % ab, während nach 400 Stunden 1,2 % und nach 700 Stunden nur noch 0,5 % gefunden werden. Pulvern der Kristalle vor dem Erhitzen hat auf die Induktionsdauer nur geringen Einfluß. Als Reaktionsprodukt wird ein Gemisch von Tetraglycin, N-Methylglycyltriglycin (Sarkosyltriglycin) und N-Dimethylglycyltriglycin erhalten. Der Methoxylgehalt des Triglycinmethyllesters sinkt beim Erhitzen auf 100° C bei einem Anfangswert von 15,3 % ohne Induktionsperiode innerhalb von 40 Stunden auf 3,1 %. Ähnlich verhalten sich der Alanyltriglycinmethylester mit einer Induktionsperiode von mehreren Monaten und der Alanyldiglycinmethylester, welcher die Methoxylgruppe ohne Induktionsperiode abgibt. Die Darstellung und die Eigenschaften der untersuchten Polypeptidester sind ausführlich beschrieben. Die bei der Papierchromatographie verwendeten Lösungsmittel und die mit Whatman-Papier Nr. 1 erhaltenen R_F-Werte werden mitgeteilt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Sluyterman, L. A. E. und Labruyère, B., Eindhoven: **Nebenreaktionen bei der Polymerisation von Aminosäure-N-Carbonsäureanhydriden. Titrationsdaten von Polyglycin und Polyalanin.** (Rec. trav. chim. **73,** 347, 1954).

Bei der Polymerisation von Polyglycin und Polyalanin aus ihren N-Carbonsäureanhydriden wird beobachtet, daß die enstandenen Substanzen mehr Säure- als Aminogruppen enthalten. Dies wird zum Teil auf die Bildung von Hydantoin-Gruppen zurückgeführt, die in der Peptidkette enthalten sind.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Barrer, R. M. und D. W. Brook-Aberdeen, **Molekulare Diffusion in Chabasit, Mordenit und Levynit** (Trans. Faraday Soc. **49,** 1049, 1953). (10 S.)

Aus Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit werden mittlere Diffusionskoeffizienten (D) von C_3H_8, n-C_4H_{10}, CH_2Cl_2 und $(CH_3)_2NH$ in Chabasit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Aus früheren Messungen von Barrer ebenda **45,** 358 (1949) werden ebenfalls $\bar{D}$-Werte für N_2, O_2, H_2, Kr, Ar und Ne in verschiedenen Mordeniten und Levyniten bei Zimmertemperatur, -78 und -185 °C berechnet. Es wird angenommen, daß D bei geringer Sorbatkonz. nur wenig von der Konz. abhängt. Über größere Bereiche der Sorbatkonz. und bei zunehmender oberer Konzentrationsgrenze nehmen dagegen die D-Werte ab.

Es wird eine Methode zur Bestimmung wahrer D-Werte und ihrer Abhängigkeit von der Konz. der diffundierenden Stoffe für den Gültigkeitsbereich des $t^{1/2}$-Gesetzes entwickelt. Diese Methode wird auf einige Diffusionsmessungen in Chabasit angewandt.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Sober, H. A. und E. A. Peterson-Lab. of Biochem., Nat. Cancer Inst., Nat. Inst. of Health, Bethesda 14, Maryland.

Chromatography of proteins on cellulose ion-exchangers. (Chromatographie von Proteinen an Cellulose-Ionenaustauschern.) (J. Amer. Chem. Soc., **76,** 1711, 1954).

Durch Behandlung von stark alkalischem alpha-Zellulose-Pulver mit Chloressigsäure (CM-Zellulose), bzw. 2-Chlor-N, N-Diäthylamin (DEAC-Polycel) können Adsorptionsmittel hergestellt werden, die zum Kationen-, bzw. Anionenaustausch befähigt sind. Sie gestatten die Adsorption und Entwicklung von verhältnismäßig großen Proteinmengen unter milden Bedingungen. Testversuche wurden mit Herz-, Nieren- und Milzenzymen durchgeführt. So ergab sich beispielsweise durch DEAC-Polycel eine extreme Reinigung von Amidase aus Nierenhomogenat und ihre Auftrennung in zwei verschiedene Enzymaktivitäten, die sich in ihrem Einwirkungsgrad auf Leucin- bzw. Alaninamide unterscheiden. Die bisherigen Ergebnisse an Pferdeserum zeigen, daß das Auflösungsvermögen dieser Zellulose-Ionenaustauscher größer ist, als es durch die gebräuchlichen Elektrophoresemethoden erreicht werden kann.

Bei der chromatographischen Fraktionierung der untersuchten Enzyme zeigte sich jedoch eine Abnahme ihrer Stabilität gegen Dialyse und Lipophilisation, während ihre Aktivität zu 50 bis 100 % erhalten blieb. Bei den Serumexperimenten konnte der Stickstoff im wesentlichen quantitativ zurückgemessen werden.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

Hellmann, H. und P. Karlson-Tübingen, **Prinzip und Bedeutung der papierchromatographischen Methode.** (Naturwiss. **41,** 178, 1954). (5 S.)

Neben Hinweisen auf einschlägige Anleitungen werden die heutige Arbeitsweise aufsteigender, absteigender und Rundfilter-Chromatographie als materialsparende Verfahren zur Trennung von Gemischen chemisch sehr ähnlicher wasserlöslicher Stoffe behandelt und der Mechanismus des Vorganges zwischen dem Komplex Zellulose — Wasser — organisch-chemischer Anteil und der mobilen Phase erläutert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ullrich, H.-Bonn, **Über das Quellungsverhalten von Holz als Substanz mit Ultrafilterstruktur in Abhängigkeit von Größe und Bau der Quellungsmittelmoleküle** (Planta **42,** 129, 1953). (11 S.)

Tangentiale Furnierstreifen von Fraxinus, Quercus, Acer, Fagus, Abies, Picea, Carpinus und Betula (bei allen außer den beiden letzten Kern und Splint) vermindern bei wasserfreiem Arbeiten aus primären Alkoholen der ali-

phatischen Reihe mit zunehmender Länge ihrer C-Kette Quellungsgeschwindigkeit und Grad der konstanten Endquellung bis auf etwa Null bei $C_6H_{13}OH$ (Dauer und Endwert der Quellung also dem Mol-Gew. der Quellungsmittel antibat); die i-Verbindungen quellen geringer als die normalen. Die Endquellung mit 1,4-Dioxan und meist auch Glyzerin steht jener von H_2O wenig nach. Die Befunde an diesen Materialien mit starren hydrophilen Poren erlauben Rückschlüsse auf die die Permeabilität i. S. der Ultrafiltertheorie regelnden plasmatischen Porenstrukturen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Crowell, A. A. und D. M. Young-Massachusetts. **Die Adsorption von Argon an Graphit.** (Transact. Far. Soc. **49,** 1080, 1953). (6 S.)

Aus gemessenen Adsorptionsisothermen für Argon an Graphit bei Temperaturen zwischen 8° und 90° K und Drucken zwischen 0,1 und 50 mm wurden Adsorptionswärmen berechnet. Theoretische Abschätzung der Adsorptionsenergie eines Argonatomes an verschiedenen Plätzen auf einem Graphitgitter führte im Verein mit den Messungen zu dem der Meinung von Jura und Criddle entgegengesetzten Schluß, daß Unstetigkeiten in der Adsorptionswärme mehr auf Unregelmäßigkeiten der Oberfläche als auf Übergängen zwischen verschiedenen Formen lokalisierter Adsorption beruhen müssen.

Fr. Hock (Gießen)

Yong, D. M., R. A. Beebe und H. Bienes-Massachusetts. **Die Adsorption von n-Heptan an Festkörpern bei niedrigem Druck.** (Transact. Far. Soc. **49,** 1086, 1953). (4 S.)

Adsorptionsisothermen von n-Heptan an Graphit, Fe_2O_3 und frisch reduziertem Silber zeigten einen stetigen Verlauf im Gegensatz zu Ergebnissen von Jura und Mitarbeitern, die eine Umwandlung in der Adsorptionsschicht gefunden zu haben glaubten.

Fr. Hock (Gießen)

Carman, P. C. und F. A. Raal-Pretoria. **Einschichtkapazitäten bei Mehrschichtadsorption.** (Transact. Far. Soc. **49,** 1565, 1953). (6 S.)

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der B. E. T.-Methode zur Berechnung von Oberflächen aus Adsorptionsmessungen wurden Adsorptionsisothermen von Butan und Ammoniak an Quarzpulver und Ofenruß gemessen. An Quarz wurde Butan schwach und Ammoniak stark adsorbiert, an Ruß war es umgekehrt. Die normale B. E. T.-Isotherme war nur in einem begrenzten Bereich für alle Systeme anwendbar, es konnte aber durch Einführung eines weiteren Parameters nach Anderson gute Übereinstimmung der mit beiden Adsorbaten erhaltenen Oberflächengrößen erzielt werden. Die Hüttig-Isotherme erwies sich für die betrachteten Fälle nicht als brauchbar.

Fr. Hock (Gießen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Ellis, S. C. und K. G. A. Pankhurst, **Monoschichten von Collagen.** Trans. Farad. Soc. **50,** 1, 82 (1954).

Es werden Oberflächenfilme von Kollagen, gespreitet aus Ameisensäurelösung, auf Lösungen von unterchloriger Säure und anorganischen Salzlösungen bei Drucken von 0,01 bis 20 dyn/cm untersucht. Bei starken Ammoniumsulfatlösungen als Trägerflüssigkeit treten zwei charakteristische Flächenwerte auf, die von den Autoren im Zusammenhang mit der Anordnung und der Lage der Moleküle im Film eingehend diskutiert werden. Es wird angenommen, daß der eine Flächenwert (Konstantwerden der Potentialkurve) übereinstimmt mit einer Lagerung der Moleküle mit den Seitenketten parallel zur Wasseroberfläche und der andere Flächenwert (Extrapolation der Schub-Flächenkurve auf den Druckwert Null) einer Packung der Moleküle mit den Seitenketten senkrecht zur Wasseroberfläche entspricht. Die Kompression auf sehr kleine Flächenwerte hat eine teilweise, reversible Verdrängung der Moleküle von der Wasseroberfläche zur Folge. Bei großen Flächenwerten und kleinen Drucken werden Effekte analog der Quellung im Dreidimensionalen gefunden, die stark vom p_H-Wert und der Art der Trägerflüssigkeit abhängen.

K. Huff (Marburg/L.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Matijević, E. und B. Težak-Zagreb, **Ueber die Koagulationserscheinungen des Natriumpyrophosphats an den positiven Silberhalogenid-Solen in statu nascendi.** (Arhiv kem. **25,** 135, 1953). (5 S., Orig. englisch)

Es wurden die Versuche der Koagulation der positiven Silberhalogenid-Sole in statu nascendi durch das vierwertige Pyrophosphat-ion beschrieben. Das Pyrophosphat-ion ruft die Umladung der Sole hervor, so daß die unregelmäßigen Fällungsreihen beobachtet werden. Die allgemeine Fällungskurve ist aber noch komplizierter, da neben der Fällung der Silberhalogenide auch das Silberpyrophosphat ausgeschieden wird. Bei geeignetem Verhältnis der Konzentrationen der Fällungskomponenten sowie des Natriumpyrophosphats werden charakteristische „Fällungsspektra" erhalten. Die Fällungsmaxima sind verschiedener chemischer Zusammensetzung (Silberoxyd, Silberpyrophosphat und Silberhalogenide) sowie verschiedener Natur (Kristallisations- und Koagulations-Maxima). Die Unterscheidung des Charakters der Maxima wurde unter Zusatz von Gelatine durchgeführt.

E. Matijević (Zagreb)

Horovic, A. und D. Svetel-Beograd, **Die Thixotropie der Merkurisulfosalizylsäure. I. Der Mechanismus der Merkurisulfosalizylsäurebildung.** (Glasnik hem. društva **18,** 555, 1953). (10 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung)

Es wurde der Reaktionsmechanismus der Bildung der Merkurisulfosalizylsäure untersucht. Frisch bereitete wässerige Suspensionen des Quecksilber(II)oxyds wurden mit wässerigen Lösungen der Sulfosalizylsäure vermischt und die Reaktion mittels der konduktometrischen und refraktometrischen Methode bei 40° C verfolgt. Die Messungen wurden mit Lösungen verschiedenen Gehaltes an Reaktionskomponenten durchgeführt. Die Resultate ergaben: 1. daß während der Bildung der Merkurisulfosalizylsäure drei Zwischenverbindungen gebildet werden, 2. daß die Reaktion bei 100° innerhalb einer Stunde beendet wird, 3. daß für die Bildung der Merkurisulfosalizylsäure ein Verhältnis 2:1 Sulfosalizylsäure:HgO) genügend ist, und 4. daß die für die Konstitution der Merkurisulfosalizylsäure von Wo. Ostwald vorgeschlagene Formel wahrscheinlich die richtige ist.

E. Matijević (Zagreb)

Mirnik, M. und B. Tezak, **Die Adsorption konstituierender Ionen an frisch hergestellten Silberjodid-Ionen.** (Transact. Far. Soc. **50**, 65, 1954). (9 S.)

Unter Zusatz von $AgNO_3$ zu einem in $NaNO_3$-Lösung hergestellten AgJ-Sol wurden mit einer rotierenden paraffinierten Ag/AgJ-Elektrode P_y (pAg)-Werte und, zur Bestimmung des Ausflockungsbeginnes, die Lichtstreuung gemessen. Aus der Differenz zwischen zugesetzter Menge Ag-Ionen und gemessener Aktivität ergab sich die adsorbierte Menge als lineare Funktion des pAg-Wertes mit einem Knick bei $P_{Ag} = P_y = 8$. In ihr markiert sich nicht die Überschreitung der Stabilitätsgrenze bei $P_{Ag} = 6{,}5$. Die „molare Adsorptionskapazität" hängt ab vom Aktivitätsbereich $P_{Ag} \rightleftharpoons 8$ sowie der Konzentration des Sols und des neutralen Elektrolyten. Die Einführung des Oberflächenpotentials als wichtiger Faktor für die Stabilität lyophober Sole wird diskutiert.

Fr. Hock (Gießen)

Kolthoff, I. M. und R. C. Bowers, School of Chem. University of Minnesota, **Studium über Alterung und Kopraecipitation. 45: Die irreversible Flockung von kolloidem Silberbromid und die Alterung im ausgeflockten Zustand.** (J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1510, 1954).

Die spezifische Oberfläche einer mehrere Wochen alten dialysierten Silberbromidsuspension nimmt bei der Flockung bedeutend weniger ab, als dies bei frisch bereitetem Silberbromid der Fall ist. Auch der Grad des Austausches zwischen radioaktiven Bromidionen und frisch ausgeflocktem Silberbromid ist bedeutend größer bei frischem als bei gealtertem, dialysiertem Sol. Beide Beobachtungen werden auf Schottky-Defekte zurückgeführt. Die primären Partikel einer frischen Suspension sind nämlich so klein, daß die Defekte durch die ganzen Teilchen hindurchlaufen, während sie beim dialysierten Kolloid nur jeweils die sechs äußeren Lagen erfassen. Im letzteren Falle kann bei der Flockung nur ein Zusammenbacken eintreten, während die Teilchen des frisch bereiteten Soles durch die große Beweglichkeit des Silberbromides dabei gleichzeitig verschmelzen. Durch Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop wurde dieser Erklärungsversuch für die irreversible Koagulation des kolloidalen Silberbromides bewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

Kolthoff, I. M. u. R. C. Bowers, School of Chem., University of Minnesota. **Studien über Alterung und Kopraecipitation 44: Alterung von Silberbromid im kolloiden Zustand.** (J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1503, 1954).

Durch Adsorption von Wollviolett und elektronenmikroskopische Aufnahmen wurde eine merkliche Abnahme der spezifischen Oberfläche bei frisch hergestellten Silberbromid-Suspensionen bei der Alterung als Folge der Ostwald-Reifung festgestellt. Bleibt die Ionenkonzentration in der Lösung unter dem Flockungsschwellenwert, so folgt auf die Reifung eine metastabile Periode, nach der langsame Ausflockung einsetzen kann. Die Einflüsse verschiedener Größen, wie Temperatur, Dialyse, Konzentration von Kaliumnitrat etc., auf diese Entwicklungszustände des Sols wurden eingehend untersucht. Ferner ergab sich ein unerwartet großer Austauschgrad zwischen frisch gebildeten Silberbromidpartikeln in der Suspension und darin gelösten radioaktiven Bromidionen, wobei sich innerhalb weniger Sekunden homogene Verteilung einstellte. Dies wird auf Schottky-Defekte innerhalb der sechs äußeren Schichten der Kolloide zurückgeführt; schon bei Zimmertemperatur und selbst bei 0° verursachen diese Defekte große Beweglichkeit der Silber- und Bromidionen. Adsorbiertes Wollviolett schränkt den Austausch an die Oberflächenlage ein, auch verhindert es die Ostwald-Reifung.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Bandel, W.-Kassel, **Über den oxydativen Abbau von Alkalicellulosen aus Buchensulfitzellstoffen.** (Makromolekulare Chemie **11**, 87, 1953). (10 S.)

Vf. untersuchte die Kettenlängenverteilung (nach Überführung in die Nitrate) beim oxydativen Abbau von Buchenholzzellstoff in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorreife bzw. des Abbaus. Während bei 22° C die Lockerstellen nach Schulz und Husemann sich in entsprechenden Maximis der Kettenlängenverteilung bemerkbar machen, wird angegeben, daß schon bei einer Erhöhung der Temperatur um nur 4 ° C eine mehr zufällige Spaltung eintrete. Ähnlich wirkt sich die Benutzung von Kobaltverbindungen als Katalysator aus. Der Abbau mittels Hitze (150 ° C) erwies sich als ungeeignet.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Horovic, A.-Beograd, **Beitrag zur Kenntnis der Zelluloseäther. II. Die Abhängigkeit der Thixotropie von dem Substitutionsgrad und dem Polymerisationsgrad der Carboxymethylcellulose-Lösungen.** (Glasnik hem. društva **18**, 185, 1953). (9 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung)

Es wurde die Abhängigkeit der Thixotropie der Carboxymethylcellulose-Lösungen von dem Substitutionsgrad (SG) bei dem gleichen Polymerisationsgrad (PG) und von dem PG bei gleichem SG mittels des Viskosimeters nach Höppler untersucht. Erstens konnte gezeigt werden, daß die Thixotropie in den untersuchten Lösungen eine reversible Erscheinung ist: die Viskosität der Lösungen erreicht nach genügend langem Stehen wieder ihren Anfangswert. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Lösungen mit höherem SG (1,35 und 1,98) nicht thixotrop sind, während die Thixotropie ihren höchsten Wert bei einem SG 0,7 erreicht. Die Thixotropie wird mit niedrigerem PG auch kleiner. Die Resultate werden in Verbindung mit der Struktur der Lösungen besprochen.

E. Matijević (Zagreb)

Horovic, A. und D. Pavlović-Beograd, **Beitrag zur Kenntnis der Zelluloseäther. III. Die Abhängigkeit der Viskosität der Carboxymethylzellulose von dem Substitutionsgrad.** (Glasnik hem. društva **18**, 567, 1953). (8 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung)

Es wurde die Viskosität der Carboxymethylzellulose verschiedener Substitutionsgrade (SG) mittels der Viskosimeter nach Höppler und Ostwald bei 25° gemessen. Bei der Herstellung der Präparate wurde besonders darauf geachtet, daß alle denselben Polymerisationsgrad hatten. Ein großer Einfluß des SG konnte festgestellt werden, und zwar zeigt die Viskosität ein Maximum, dann ein Minimum und zuletzt wieder ein mildes Anwachsen, wenn die Anzahl der Substituenten allmählich erhöht wird. Die möglichen Ursachen solcher Effekte wurden diskutiert. Es handelt sich entweder um die Änderung der Oberfläche der Makromoleküle, oder es ändern sich die Solvatationseigenschaften derselben. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß beide Effekte gleichzeitig auftreten.

E. Matijević (Zagreb)

Pentoney, R. E.-Syracuse (N. Y.), **Tangentiale und radiale Schrumpfung bewirkende Mechanismen.** (Abdr. aus: J. Forest. Prod. Res. Soc. Madison **1953,** June Issue.) (8 S.)

Die verschiedene Querschrumpfung des Douglasienholzes wird bedingt durch Versetzungen von Zellen des Frühjahrs- und Sommerholzes, die Art ihrer Wandstruktur (Faserwinkel und Tüpfel) und die Beschaffenheit der Mittellamelle. Eine hier vorgeschlagene Gleichung der Beziehung transversaler zu radialer Schrumpfung, der Elastizitätskoeffizienten und der Volumina des Sommer- und Frühjahrsholzes steht in Einklang mit der Mizellarfransentheorie E. Möraths (Kolloid-Beih. **33,** 131, 1931).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Veis, A. u. Eggenberger D. N., **Lichtstreuung in Lösungen eines linearen Polyelektrolyten** (J. Am. Chem. Soc., **76,** 1560, 1954).

Lichtstreuungsmessungen ergaben für das Molekulargewicht von Arabinsäure in wäßrigen Lösungen einen Wert von etwa 10^6, während es auf osmotischem Wege zu 300 000 bestimmt wurde. Polydispersität und Hydrolyse in saurer Lösung werden für diese Diskrepanz verantwortlich gemacht. Die Molekülgestalt scheint, durch die Seitenverzweigung bedingt, ein steifer Knäuel zu sein, dessen Längenausdehnung im geladenen Zustand in Abhängigkeit von der Ladungsstärke auf mehr als den doppelten Betrag des ungeladenen Moleküls anwachsen kann. Die Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen stehen in guter Übereinstimmung mit Viskositätsbestimmungen. Streuungsfunktion Kc/R_{90} und Dissymmetriekoeffizient in Abhängigkeit von Ladung und Ionenstärke bei verschiedenen Konzentrationen werden diskutiert, ebenso einige Modelle zur Klärung der Verhältnisse der freien Energie, die die Deutung der experimentellen Ergebnisse gestatten.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

Missmahl, H.-P., und M. Hartwig-Tübingen, **Polarisationsoptische Untersuchungen an der Amyloidsubstanz.** (Virchows Arch. **324,** 489, 1953). (20 S.)

Amyloidsubstanzen zeigen, besonders deutlich nach Färbung mit Congorot oder polychromem Methylenblau, Form- und Eigendoppelbrechung (letztere umgerechnet $9{,}2 \cdot 10^{-4}$), beide positiven Charakters; Einwirkung von Nelkenöl oder Sumachextrakt kehrt das Vorzeichen der Doppelbrechung um. Der Nachweis roter Faserstrukturen im Van Gieson-Präparat von Amyloiden läßt auf maskierte Fasern als Ursache der Doppelbrechung schließen; Zunahme der Doppelbrechung kann schon vor Beginn von Amyloidablagerung auftreten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe,

W. Knappe-Darmstadt, **Diffusion von Weichmachern in Polyvinylchlorid.** (Z. angew. Phys., **6,** 97—101, 1954).

Diffusionskoeffizienten verschiedener Weichmacher in Polyvinylchlorid werden im Temperaturbereich von 20° C—100° C, bei Weichmacherkonzentrationen von 10—80 Gew. % aus Refraktionsindexmessungen bestimmt.

Im gesamten Konzentrationsbereich zeigt sich eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Weichmacherkonzentration. Bei Konzentrationen oberhalb 30 Gew. % lassen sich die Ergebnisse nach dem 2. Fickschen Gesetz mit einem mittleren konstanten Diffusionskoeffizienten beschreiben. Bei geringeren Konzentrationen ist dies nicht mehr möglich, da hier D stärker von der Konzentration abhängt. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Weichmacherkonzentration zeigt einen ähnlichen Gang wie die der elektrischen Leitfähigkeit.

Die gemessenen Werte für D liegen zwischen 10^{-6} und 10^{-12} $cm^2\ sec^{-1}$, die aus der Temperaturabhängigkeit berechneten Aktivierungsenergien der Diffusion zwischen 6 und 30 kcal/Mol, wobei höhere Energien bei kleineren Weichmacherkonzentrationen erforderlich sind.

E. Hellmuth (Marburg/Lahn)

Chinmagandam, B. R. und H. W. Melville-Birmingham, **Photosensibilisierung von Polymerisationsreaktionen.** (Trans. Fard. Soc. **50,** 73, 1954). (9 S.)

Die Photopolymerisation ($\lambda \sim 3600$ ÅE) von Methylmethacrylat sowie (weniger ausführlich) diejenige von Styril, Methylacrylat und Butylacrylat bei Benutzung von Benzoin und Benzil als Sensibilisatoren wurde an Hand von Dilatationsmessungen kinetisch untersucht. Sowohl von den verschiedenen Monomeren wie von den Sensibilisatoren wurden die Absorptionsspektren vermessen. Obwohl bei Wellenlängen etwas unterhalb 3600 ÅE Benzil stärker absorbiert, beschleunigt doch Benzoin, wahrscheinlich infolge erheblicheren Zerfalls in Radikale, stärker. Der Umsatz erwies sich über längere Zeiten hin als konstant entsprechend einer konstanten Radikal-Konzentration. Zwischen den Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Sensibilisator-Konzentration besteht eine lineare Beziehung, wobei die Steigung der zugehörigen Geraden von der Lichtintensität unabhängig ist. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bestrahlungsintensität ist exponentiell, wobei der rein thermische Reaktionsanteil zu berücksichtigen ist. Die Aktivierungsenergie der Methylmethacrylat-Polymerisation beträgt 3,6 kcal/Mol, unabhängig von der Konzentration des Sensibilisators. Durch Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei kontinuierlicher und intermittierender Belichtung wird eine mittlere Lebensdauer der Radikale von 0,99 sec (bei 25° C) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums und des Kettenabbruchs werden bestimmt und mit denen anderer Autoren verglichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

H. vom Hove-Chur, **Herstellung von dünnen Filmen für Röntgen- und Ultrarotspektroskopie aus Polyamiden.** (Naturwiss. **41,** 193, 1954). (1/4 S.)

Hauchdünne Filme von definiertem gleichmäßigem Durchmesser werden erhalten durch Auftragen der Polyamid-Ameisensäurelösung auf plan geschliffene NaCl- oder KCl-Krystalle, Abdunstenlassen der Säure an der Luft, Trocknen im Trockenschrank und Auffangen des Films von dem unter Wasser gebrachten Kristall auf Objektträger.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Faser- und Fadenzustand

Fuhrmann, W., **Dehnungsmechanik von Haaren II.** (Melliand Textilber. **34,** 1022, 1953). (3 S.)

Vf. untersucht die Änderung des Belastungsdehnungsdiagramms nach Behandlung mit Thioglykolsäure und dergl. sowie nach anschließender Härtung mittels Wasserstoffsuperoxyd. Er denkt sich das Haar aus spindelförmigen Bauelementen, bestehend aus elastischer Zellsubstanz, aufgebaut, welche durch einen plastischen Kitt miteinander verbunden sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Vogel, A.-Zürich, **Zur Feinstruktur von Ramie.** (Makromol. Chem. **11,** 111, 1953). (20 S.)

Für die Untersuchungen wurde gebleichte Ramie aus Floridagras sowie die Methode der doppelten Beschattung mittels Chrom unter Elektronenmikroskopen mit elektromagnetischen und elektrostatischen Linsen benutzt. Die Aufdampfschicht betrug 20—40 ÅE. Technik und Auswertung der Messung der Fibrillen-Dicke bzw. Höhe wird ausführlich beschrieben. Die Vorbereitung bzw. Aufspaltung zu Mikrofibrillen erfolgte teils mechanisch (Ultraschall), teils chemisch (hydrolytisch bzw. oxydativ). Bei der Hydrolyse erfolgt Querspaltung in unregelmäßigen Abständen, wobei Partikel von 80—100 ÅE Breite und 300—1000 ÅE Länge auftreten. Bei lediglich mechanischer Zertrümmerung beträgt die Mikrofibrillenbreite 170—200 ÅE und die Dicke 30 ÅE.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Quig, J. B. und R. W. Dennison-New York. **Das komplementäre Verhalten von natürlichen und synthetischen Fasern.** (Text. Res. J. **24,** 361, 1954). (12¼ S.)

Es werden Reißfestigkeit, Knick- und Scheuerbeständigkeit sowie Knitterfestigkeit, elektrostatische Aufladung, Maßhaltevermögen usw. von Geweben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bzw. dem Anteil natürlicher und synthetischer Fasern untersucht. In vielen Fällen ergeben sich für bestimmte Zusammensetzungen optimale Verhältnisse.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Hearle, J. W. S. und Clemson-South Carolina. **Kapazität, Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor von Faser-Anordnungen.** (Text. Res. J. **24,** 307, 1954). (14½ S.)

Die elektrischen Eigenschaften von Luft-Fasermischungen werden in Abhängigkeit von Packungsdichte, Feuchtigkeit und Frequenz untersucht, und zwar werden sowohl natürliche wie synthetische Fasern und Glasfasern geprüft. Bei Baumwolle weist die über der Frequenz aufgetragene Dielektrizitätskonstante oberhalb 67 % relativer Luftfeuchtigkeit Maxima auf. Eine schon früher vom Vf. angegebene lineare Beziehung zwischen elektrischem Widerstand und reziproker Dielektrizitätskonstante wird in großen Zügen bestätigt gefunden. Um den Einfluß der Feuchtigkeit niedrig zu halten, werden hohe Meßfrequenzen empfohlen; umgekehrt wird man zur Bestimmung von Wassergehalten niedrige Frequenzen bevorzugen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Folienzustand (Papier)

W. Vollmer-Waldhof, **Der Transport von Gasen und Dämpfen in Papier.** (Chem. Ing. Techn. **26,** 90—94, 1954).

Der Transport von Luft und Wasserdampf durch Papier und Folien wird mit Hilfe einer Strömungsmethode untersucht.

Der Durchtritt permanenter Gase durch Papier wird unter Berücksichtigung des Poisseuilleschen Gesetzes und der Molekularströmung nach Knudsen diskutiert. Der Wasserdampftransport wird, sofern er nicht wie bei Gasen durch das freie Porenvolumen vonstatten geht, unter Verwendung von Adsorptionsisothermen durch Oberflächendiffusion erklärt.

Auch wird versucht, die Permeation von Luft und Wasser durch Folien (Polyvinylchlorid) durch die gleichen Gesetze zu beschreiben.

E. Hellmuth (Marburg/Lahn)

d) Textilveredlung und Färberei

Earland, C. und D. J. Raven-Bradford. **Die Chlorierung von Wolle mit hohem Verhältnis Flüssigkeit : Wolle.** (J. Soc. Dyers Col. **70,** 186, 1954). (2¼ S.)

Durch Chlorieren wird bekanntlich die Verfilzungsneigung der Wolle (gemessen an der Schrumpfung) vermindert. Anstelle von Chlor wurden N-Chlor-Harnstoff und N-Chlor-Amidosulfosäure benutzt und die Wirkung in Abhängigkeit von der Verdünnung der Lösung und der Einwirkungsdauer studiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Wolle und Chlor beträgt bei 20° C 0.092 min^{-1}, bei 40° C 0.183 min^{-1}; die hieraus abgeschätzte Aktivierungsenergie beträgt etwa 6 kcal/Mol. Die Reaktion mit N-Chlor-Harnstoff verläuft nicht so, daß nur das freie Clor wirksam ist; freies Chlor ist nämlich wirksam bis zu einer Verdünnung 1 : 15 000, N-Chlor-Harnstoff dagegen bis zu einer Verdünnung 1 : 60 000; zudem beträgt die Halbwertszeit im Falle des N-Chlor-Harnstoffs nur 90 Minuten.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Flamm, P. F.-New York. **Erzeugung und Eigenschaften spinngefärbter Acetatfaser.** (Text. Res. J. **24,** 357, 1954). (4 S.)

Zur Herstellung spinngefärbter Acetatfaser wird ein hochdisperser (evtl. im Lösungsmittel löslicher) Farbstoff, der aber keine Affinität zum Celluloseacetat zu haben braucht, in der Spinnlösung möglichst gleichmäßig verteilt. Zu grobe Farbstoffpartikel beeinträchtigen die Festigkeit der Faser und die Farbtiefe. Licht-, Wasch- und Abgasechtheit sind besonders gut. Es gibt auch Spinnfarben, die mittels gebräuchlicher Chemikalien abgezogen oder mit Hilfe von Enzympräparaten beseitigt werden können.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Wright, M. L.-Leeds, **Die Reaktion von Ionen mit Keratin. 2. Teil. Einführung eines Salzes.** (Transactions Farad. Soc. **50,** 89, 1954). (7 S.)

Das Eindringen von Na- und Br-Ionen aus wäßriger Lösung in Hornkeratin wurde unter Benutzung von radioaktivem ^{24}Na bzw. ^{82}Br studiert. Das in der vorausgegangenen Mitteilung beschriebene Gerät zur Messung von Leitfähigkeit und Diffusion wurde wiederum benutzt mit der Abänderung, daß nunmehr Platinelektroden benutzt wurden. Die Ionenbeweglichkeiten bzw. Diffusionskoeffizienten in Hornkeratin betragen nur etwa den tausendsten Teil derjenigen in Wasser. Besonders aus verdünnten Lösungen werden im Gleichgewicht viel mehr Bromionen aufgenommen als Na-Ionen; der Ladungsausgleich geschieht durch Wasserstoffionen. Der Diffusionskoeffizient von H-Ion ist wiederum etwa hundertmal kleiner als derjenige von

Br- und Na-Ion, was mit der großen Affinität des H-Ions zum Keratin zusammenhängt. In das Keratin eingedrungene H-Ionen sind schwer wieder zu entfernen; am besten geschieht dies mittels Elektrolyse zwischen Platinelektroden in fließendem destilliertem Wasser. Die sehr niedrigen in Keratin beobachteten Diffusionskoeffizienten lassen den Schluß zu, daß keine Wasser führenden Kanäle vorliegen, sondern ein einheitliches Gel mit 33% Wasser. Vergleichsweise betragen dagegen bei Cellophan mit 100% Wasser die Diffusionskoeffizienten etwa ein Zehntel der Werte in wäßriger Lösung, in ionenaustauschenden Harzen beispielsweise ein Fünftel.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Craig, P., Jr., A. G. Garrett u. Williams-Louisiana State University, **Die Ovalbumin-Goldchlorwasserstoffsäure-Reaktion.** (J. Amer. Chem. Soc., **76,** 1570, 1954).

Mittels eines photoelektrischen Kolorimeters und durch Messung der Lichtstreuung wurde die Reaktion zwischen Ovalbumin und Goldchlorwasserstoffsäure in gepufferter Lösung im sauren Gebiet jenseits des isoelektrischen Punktes bei variierenden Bedingungen (p_H, Temperatur, Konzentration der reagierenden Substanzen) untersucht. Der Reaktionsvorgang in seiner Stufenfolge bis zur Flockung wird eingehend diskutiert. Die Versuchsergebnisse deuten auf einen Reaktionsmechanismus zwischen Ovalbumin und den Chloroaurat-Ionen hin, bei dem letztere unter Austritt von HCl mit den $-NH_3^+$-Gruppen des Proteins N-Au-Bindungen eingehen. Aus der Anzahl der während der Reaktion in Freiheit gesetzten Wasserstoffionen konnte berechnet werden, daß mit dem Ovalbuminmolekül soviele Chloroaurationen reagieren, wie dieses basische Gruppen enthält. Goldchlorwasserstoffsäure scheint demnach ein brauchbares Reagens für die Bestimmung der Anzahl der basischen Aminogruppen eines Proteins zu sein.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

Bajer, A. und J. Molè-Bajer-Krakau, **Einfluß extremer Temperaturen auf Mitosen in vivo I-II.** (Acta Soc. bot. Poloniae **22,** 267 und 577, 1953). (32 und 10 S.)

Die Abkugelung der Teilungsspindeln von Hymenophyllum bei Temperaturen wenig unter 0°, früher mit Viskositätsveränderungen im umgebenden Cytoplasma erklärt, wird teilweise auch als partielle Aufrollung der Polypeptidketten der Spindel verstanden. Die Spindelverlängerung bei hoher Temperatur wird mit einer Hydratation und einer Massenzunahme des angenommenen Stammkörpers zu deuten gesucht; doch kann auch eine Umlagerung zwischen den Molekeln beteiligt sein. In der andern Arbeit wird bei Erwärmen auf Temperaturen zwischen 40 und 50° eine maximale Verlängerung der Chromosomentrennung, außerhalb dieses Bereiches eine geringere gefunden. Bei über 55° koagulieren die meisten Zellen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bajer, A. und J. Molè-Bajer-Krakau, **Ein-Struktur der lebenden Mitosespindel.** (Acta Soc. bot. Poloniae **22,** 331, 1953). (18 S.)

Neben den Fasern wird eine Interfibrillarphase festgestellt, welche verflüssigt und reversibel denaturiert oder irreversibel koaguliert (Aufhören der Brownschen Bewegung) werden kann. Der Viskositätskoeffizient scheint senkrecht zur Spindelachse größer als parallel dazu. (Die angegebenen P-Werte bezeichnen aber wohl nur die Größenordnung.) Der Koeffizient bleibt unverändert in der Metaphase und soll nach vorübergehender Senkung in der Anaphase plötzlich ansteigen; er nimmt weiter zu in der Telephase bei Bildung des Phragmoplasten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hartmuth, L.-Frankfurt a. M., **Die dielektrischen Eigenschaften biologischer Substanzen im Dezimeterwellen-Bereich.** (Z. Naturforschg. **9b,** 257, 1954). (9 S.)

Mit der angewandten Resonanzmethode, die von 4—18 dm eine Lecher-Leitung in Paralleldrahtausführung, unterhalb 4 dm eine konzentrisch aufgebaute Leitung benutzt, zeigen Blut, Leber, Muskel und Fettgewebe unterhalb 3 dm eine Abnahme der DK und Zunahme der Leitfähigkeit; der Befund ist auf polare Molekeln und bei Blut und Leber im wesentlichen auf Dispersion des Wassers zurückzuführen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Klotz, I. M., P. Griswold und D. M. Gruen-Evanston (Illinois), **Ultrarotspektren von einigen Proteinen und verwandten Substanzen.** (J. Amer. chem. Soc. **71,** 1615, 1949). (5½ S.)

Von den Antibiotica Tyrocidin und Gramicidin, den Polypeptiden Salmin und Polylysin, den Proteinen Cytochrom c, Lysozym, Pepsin und Rinderserumalbumin und ferner von Komplexen des Lysozyms und Albumins mit Natriumdodecylsulfat werden von 2-10 μ die Ultrarotabsorptionsspektren bestimmt. Die Spektren der reinen Polypeptide und Proteine sind sehr weitgehend ein Abbild der Beiträge der Aminosäurereste, aus welchen diese Substanzen zusammengesetzt sind.

Besonders ausgeprägt sind die N-H-Bande in dem 3 μ Bereich, die C-O-Amidspitze in dem Bereich um 6 μ und die Banden der sekundären funktionellen Gruppen der verschiedenen Aminosäurereste. Von Substanz zu Substanz wurden geringe Änderungen der einzelnen Banden beobachtet, sie widerspiegeln die spezifische konfigurative Anordnung in diesen Makromolekülen.

Die Spektren der Komplexe zwischen Protein und Natriumdodecylsulfat zeigen geringe Unterschiede der entsprechenden Absorption gegenüber den unveränderten Verbindungen. Ein unmittelbarer Nachweis einer Reaktion mit kationischen Gruppen kann nicht geführt werden, da das Sulfatband den Bereich überlappt, welcher durch die freien quaternären Stickstoffatome des Guanidinium- und Ammoniumtyps charakterisiert ist. Aus geringen Änderungen anderer Banden wird geschlossen, daß Dodecylsulfat mit Hydroxyl- und N-H-Gruppen reagiert und geringe Störungen der C-H-Schwingungen durch dieses Netzmittel verursacht werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Gurd, F. R. N. and G. R. Murray, Jr.-Boston (Mass.), **Darstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasma-Proteinen. XXXIX. Die Reaktion von Humanserumalbumin mit Bleiionen** (J. Amer. Chem. Soc. 76, 187, 1954). (4 S.)

Die Reaktion von Proteinen mit Metallionen kann zur Isolierung individueller Proteine führen oder einen Einblick in die Reaktionsfähigkeit verschiedener Gruppen eines Proteins geben. Unter-

suchungen mit Humanserummerkaptalbumin und Bleiionen haben ergeben, daß die Bleiionen an die Carboxylgruppen des Proteinmoleküls gebunden werden. Diese Bindung wird nämlich durch Wasserstoffionen beeinflußt, nicht aber durch Zinkionen, von denen bekannt ist, daß sie von der Imidazolgruppe gebunden werden.

Die Bestimmung der von einem Mol Albumin gebundenen Mole Bleiionen erfolgte entweder durch die Gleichgewichtsdialysentechnik oder durch die Analyse des Blei-Protein-Niederschlages und des Überstandes. Das Maximum der Bleibindungskapazität konnte nicht ermittelt werden, da die höheren Bleiionenkonzentrationen die Bestimmungen stören. Vereinzelt reagiert ein gebundenes Bleiion mit einer Carboxylgruppe eines Nachbarmoleküls. Nur wenige solcher Querverbindungen genügen, das Protein unlöslich zu machen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Bischoff, F. und R. D. Stauffer-Santa Barbara (Californien), **Die Verteilung von Testosteron in einer wäßrigen Rinderserumalbuminlösung** (J. Amer. chem. Soc. **76,** 1962, 1954). (3 S.)

Die Wirkung des Serumalbumins auf Testosteron und andere Steroide ist für den Transport der Steroide in Körperflüssigkeiten von großer Bedeutung und hat dazu geführt, daß für intravenöse Injektionen geeignete Lösungen hergestellt wurden. Die Anziehung zwischen Albumin und dem nichtionisierbaren Steroid wurde mit Hilfe der Dialyse durch eine semipermeable Membran untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß die Verteilung des Testosterons zwischen Wasser und einer wäßrigen Rinderserumalbuminlösung zwischen p_H 5,2 und 7,4, bei einer Albuminkonzentration bis zu dem sechsfachen und einer Konzentration des Testosterons bis zu dem zwölffachen Betrag der klassischen Gesetzen der Verteilung zwischen zwei Phasen, welche auf dem Löslichkeitsverhältnis in diesen Phasen beruht, gehorcht. Bei p_H 5,2 und Sättigung adsorbiert das Albumin maximal drei Mole Testosteron pro Mol Albumin und bei p_H 7,4 vier Mole.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Zaiser, E. M. und J. Steinhardt-Cambridge (Mass.).**Eine spezifische Wirkung des Formiations auf die reversible Säuredenaturierung des Pferde-Ferrihämoglobins** (J. Amer. chem. Soc. **76,** 1788, 1954). (4 S.)

Die Einwirkung von Säure auf das native Pferde-Carbonylhämoglobin oder -Ferrihämoglobin führt dazu, daß 36 säurebindende Gruppen freigesetzt werden, welche im nativen Protein nicht gefunden wurden. Mit Ferrihämoglobin wurde bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gleichgewichtes beobachtet, daß die basischen Gruppen in ungepufferten Salzsäurelösungen schneller auftreten als die Denaturierung in Ameisensäurepuffer, welche durch die spektrale Änderung, hauptsächlich durch die große Extinktionsabnahme des 4060 Å-Bandes, und durch den Verlust der Löslichkeit gemessen wurde. Vergleichende Untersuchungen mit den verschiedenen Methoden, auch mit anderen Puffern, ergaben, daß die unterschiedlichen Ergebnisse nicht auf einem stufenweisen Ablauf der Denaturierung beruhen, daß die Differenzen vielmehr verschwinden, wenn der Ameisensäurepuffer gegen Salzsäure oder Acetat-, Lactat- oder Monochloracetatpuffer ausgetauscht wird. Die spezifische Wirkung des Formiations ändert nämlich nicht die funktionelle Abhängigkeit des Gleichgewichts oder der Geschwindigkeit vom p_H-Wert, sondern verschiebt sie lediglich in einen niedrigeren p_H-Bereich. Bei den durch Säure freigesetzten basischen Gruppen handelt es sich neben Guanidinogruppen des Arginins in der Hauptsache um ε-Aminogruppen des Lysins.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Pallansch, M. J. und D. R. Briggs-Minnesota, **Eine Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Dodecylsulfat und Rinderserumalbumin** (J. Amer. chem. Soc. **76,** 1396, 1954). (8 S.)

Die Wechselwirkung des Dodecylsulfats mit Rinderserumalbumin in Phosphat-Natriumchlorid-Puffer p_H 6,8 und der Ionenstärke 0,2 wird bei 22° C durch die Dialysengleichgewichtsmethode untersucht. Die Isotherme, welche sich aus der Anzahl Mole gebundenen Netzmittels pro Mole Protein aufgetragen gegen die Konzentration des freien Netzmittels im Gleichgewichtsdialysat ergibt, wird durch eine Gleichung beschrieben unter der Voraussetzung, daß das Massenwirkungsgesetz gilt. Wenn die Netzmittelmenge 8-9 Mole pro Mol Protein überschritten hat, ändert das native Proteinmolekül seine physikalische Gestalt und erhöht ohne Zwischenstufen seine Bindungsplätze für die Netzmittelmoleküle auf annähernd 80. Auch die Reaktion des modifizierten Proteins ist ein Massenwirkungsprozeß. Das Netzmittel kann durch Dialyse unter Rückbildung der nativen Konfiguration des Proteinmoleküls entfernt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Foster, J. F. and J. T. Yang-Ames (Iowa), **Die Wechselwirkung oberflächenaktiver Kationen mit Eialbumin und Rinderplasmaalbumin** (J. Amer. chem. Soc. **76,** 1015, 1954). (4 S.)

Die Natur der Wechselwirkung des kationischen Netzmittels Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid mit Eialbumin und Rinderplasmaalbumin wird mit Hilfe der Elektrophorese, der Gleichgewichtsdialyse, der Viskosität und der optischen Drehung untersucht. Die Reaktion des Netzmittels mit dem Eialbumin erweist sich als ein „Alles- oder Nichts-Typ". Das Protein erleidet bei dieser Komplexbildung jedoch eine Denaturierung, und als Folge davon nimmt seine Viskosität und die optische Drehung zu. Das Rinderplasmaalbumin dagegen zeigt nur eine elektrophoretische Komponente, und ebenso verhält sich das hitzedenaturierte Eialbumin und das entsprechende Rinderalbumin. Bei Netzmittelüberschuß treten Störungen der Elektrophorese auf. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß das kationische Netzmittel auf die gleiche Weise wie das anionische an die Proteine gebunden wird.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Harfenist, E. J.-New York, **Die Aminosäurenzusammensetzung der Insuline, welche aus Bauchspeicheldrüsen des Rindes, des Schweines und des Schafes isoliert wurden** (J. Amer. chem. Soc. **75,** 5528, 1953). (5 S.)

Rinder-, Schweine- und Schafinsuline wurden auf ihren Aminosäurengehalt analysiert. Sie bestehen aus einer Hauptkomponente A und einer Nebenkomponente B, welche in wechselnden Mengen auftritt. Sie unterscheiden sich kaum in ihren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften. Aus den vorliegenden Daten geht her-

vor, daß der einzige Unterschied zwischen der A- und B-Komponente des Rinderinsulins in ihrem Amidgehalt liegt. Die A-Komponente besitzt sechs Amidgruppen, die B-Komponente dagegen nur fünf. Da während der Aufarbeitung des Pankreas das Insulin der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure ausgesetzt ist, ist es wahrscheinlich, daß die B-Komponente erst während der Darstellung des Insulins entsteht, da sie im genuinen Material noch nicht nachgewiesen wurde. Damit wäre auch das wechselnde Mengenverhältnis erklärt. Die A-Komponenten aus Rinder-, Schweine- und Schafinsulin unterscheiden sich in ihrem Aminosäurengehalt, das Rinder- und Schweininsulin jeweils durch einen Rest Threonin, Alanin, Valin und Isoleucin und das Rinder- und Schafinsulin jeweils durch einen Rest Serin und Glykokoll, obwohl sie in der Elementaranalyse, Kristallform, Gegenstromverteilung und biologischer Aktivität identisch sind. Das Auflösungsvermögen der Gegenstromverteilung hat hier ihre Grenzen. Das Molekulargewicht der Hauptkomponente wurde zu 6×10^3 berechnet.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Cann, J. R.-Denver (Colorado), **Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge an Human-γ-Globulinen, welche mit Hilfe der Elektrophoresekonvektion isoliert wurden.** (J. Am. chem. Soc. **75,** 4213, 1953). (4,5 S.)

Human-γ-Globulinfraktionen, welche aus normalem Serum durch Elektrophoresekonvektion gewonnen wurden, werden in der Ultrazentrifuge untersucht. 90—99% dieser Fraktionen sedimentieren als eine Komponente mit einer Sedimentationskonstanten von 6,56 Svedberg-Einheiten. Daraus errechnet sich ein Molekulargewicht von 162000. Die Verteilung der Sedimentationskonstanten ergibt eine Standardabweichung von $\pm$ 0,32 Svedberg-Einheiten; die unsymmetrische Form dieser Verteilung rührt von den verschiedenen Sedimentationseigenschaften des γ-Pseudo- und γ-Euglobulins her. Die Standardabweichungen der Verteilung der Sedimentationskonstanten für Pseudo- und Euglobulin betragen nur etwa 5%, ein Beweis dafür, daß diese Proteine weitgehend aus Molekülen zusammengesetzt sind, die sich in Gestalt und Größe nur wenig unterscheiden. Zwischen der elektrophoretischen Heterogenität der γ-Globuline und ihrer Heterogenität hinsichtlich der Sedimentationskonstanten besteht keine Beziehung.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Cann, J. R.-Denver (Colorado), **Die Wirkung der Ionenstärke auf das Verhalten des Human-γ-Globulins in der Ultrazentrifuge.** (J. Amer. Soc. **75,** 4218, 1953). (3 S.)

Wird für die Analyse in der Ultrazentrifuge die Ionenstärke des Puffers niedriger als $\mu = 0{,}01$ verwendet, so treten im Humanpseudo-γ-Globulin, welches aus normalem Serum durch Elektrophoresekonvektion dargestellt wurde, zwei verschiedene Komponenten mit den Sedimentationskonstanten $S = 6{,}1$ und $S = 9{,}5$ auf. Sie scheinen im Gleichgewicht miteinander zu stehen. Die Konzentration der $S = 9{,}5$-Komponente erstreckt sich von etwa 8 bis 20% des Gesamteiweißgehaltes der Lösung, sie wird wahrscheinlich durch Dimerisierung aus der Komponente mit der Sedimentationskonstanten $S = 6{,}1$ gebildet — etwa 20% des Pseudoglobulins sind an der Reaktion beteiligt — und verschwindet in weniger als einer Stunde, wenn die Ionenstärke auf $\mu = 0{,}1$ erhöht wird. Das Gleichgewicht zwischen den $S = 6{,}1$- und $S = 9{,}5$-Komponenten ist unabhängig von der Heterogenität des γ-Globulins, welche bei höheren Ionenstärken beobachtet wurde.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Timasheff, S. N. und J. G. Kirkwood-New Haven (Conn.), **Elektrophoresekonvektion von Insusulin-Protamin-Komplexen** (J. Amer. chem. Soc. **75,** 3124, 1953). (2,5 S.)

Die Fraktionierung durch Elektrophoresekonvektion wird unmöglich, wenn die isoelektrischen Punkte der Proteine, welche getrennt werden sollen, zu nahe beieinander liegen oder wenn die Proteine beim isoelektrischen Punkt unlöslich sind. Diese Schwierigkeiten können umgangen werden, wenn durch Komplexbildung zwischen den Eiweißsubstanzen und einer komplexbildenden Verbindung die elektrostatische Ladung und damit die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Proteine geändert werden. Ein besonders guter Trenneffekt kann hervorgerufen werden, wenn eines der Proteine bevorzugt mit der komplexbildenden Verbindung reagiert. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an dem System Insulin-Protamin gezeigt, bei welchem mit Acetatpuffer p_H 4,0 und Ionenstärke $\mu = 0{,}023$ eine Teilfraktionierung erreicht wird.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Glazer, J. und M. Z. Dogan-Cambridge, **Ionisierung der Oberflächenfilme von Proteinen und verwandten Substanzen** (Transact. Far. Soc. **49,** 448, 1953). ($7^1/_2$ S.)

Das elektrische Grenzflächenpotential ionisierbarer Oberflächenfilme von Proteinen und Polypeptiden wird bestimmt als eine Funktion des p_H der Lösung, auf welcher sich die Eiweißsubstanz als unlöslicher Film ausgebreitet hat. Die Ionisierungskurven für Rinderserumalbumin und Pferdemethämoglobin werden aufgestellt und mit denen für Poly-di-alanin, Stearinsäure und Octadecylamin verglichen. Mit steigenden p_H-Werten nimmt das Grenzflächenpotential ab. Die Oberflächenspannung übt nur einen geringen Einfluß aus, durch Bicarbonationen wird das Potential erniedrigt, durch Acetationen bleibt es unverändert.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wieland, Th., H. Goldmann und W. Kern-Mainz und H. E. Schultze und H. D. Matheka-Marburg, **Versuche zur Fraktionierung von Proteingemischen mit Polyacrylsäuren.** (Makromol. Chem. **X,** 136, 1953). ($10^1/_2$ S.)

Polyacrylsäuren vom Polymerisationsgrad 200 bis 400 können Proteine aus wäßriger saurer Lösung ausfällen. Die Symplexe sind bei neutralem p_H wieder löslich. Die hochpolymere Säure wird als schwerlösliches Barium- und Protaminsalz entfernt. Untersucht wurde die Abhängigkeit der ausgefällten Eiweißmenge vom p_H und von der Konzentration der Polyacrylsäuren bei reinem Rinderserumalbumin und -globulin, sowie an Gemischen aus beiden und an Humanserum. Bei p_H 4,6 werden zuerst das Albumin, dann die Globuline abgeschieden. Der Reinheitsgrad der Fraktionen wird durch Papierelektrophorese überprüft. Die Serumproteine werden bei der Fraktionierung nicht denaturiert, die Schweinenierenpeptidase erleidet bei der Ausfällung keinen nennenswerten Aktivitätsverlust. Die Methode ist auch geeignet, Proteine aus sehr verdünnten Lösungen, z. B. Liquor cerebrospinalis, anzureichern.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Katz, S., K. Gutfreund, S. Shulman und J. D. Ferry-Wisconsin, **Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. X. Untersuchungen der Lichtstreuung an Rinderfibrinogen** (J. Amer. chem. Soc. **74,** 5706). (3 S.)

Mit Rinderfibrinogen wurden Streulichtmessungen durchgeführt. Aus den Ergebnissen wurde ein Molekulargewicht von $3{,}4 \times 10^5$ berechnet, auf der Basis dünner Stäbchen eine Länge von 520 Å und auf der Basis schmaler Ellipsoide eine solche von 650 Å. Das Achsenverhältnis beträgt 19, die Viskosität wird mit 0,25 angegeben unter der Annahme, daß die Fibrinogenmoleküle als nichthydratisierte Ellipsoide vorliegen. Hexamethylenglykol wurde verwendet, um die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin zu verhindern.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Klotz, I. M. und J. Ayers-Evanston (Illinois), **Die Wechselwirkung einiger neutraler organischer Moleküle mit Proteinen.** (J. Amer. chem. Soc. **74,** 6178, 1952). (3 S.)

Neutrale organische Moleküle z. B. p-Aminoazobenzol, werden in gleichem Maße von Rinder- und Humanalbumin gebunden. Zwischen p_H 7 und p_H 9 nimmt mit steigendem p_H die Bindungsfähigkeit der Proteine zu. Die p_H-Erhöhung hat konfigurative Änderungen im Albuminmolekül zur Folge und macht dadurch neue Bindungsstellen frei. Die neutralen Moleküle können von den Bindungsplätzen im Albumin durch Anionen verdrängt werden, aber auch der umgekehrte Fall kann eintreten. Versuche mit Rinderserumalbumin, deren Lysin-, Tyrosin- und Carboxylreste modifiziert worden waren, zeigen, daß die Bindung des Aminoazobenzols über eine Wasserstoffbindung zwischen einer Seitenkette des Proteins und einem Elektronenpaar des ungeladenen Moleküls, wahrscheinlich des Aminosubstituenten sich vollzieht.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Lenormant, H.-Paris, **Die Struktur gelöster Proteine und die Strukturänderungen bei der Denaturierung.** (Bull. Soc. chim. de France **1953,** 214). (7½ S.)

Die α-Struktur wird als das Charakteristikum des nativen Zustandes der Proteine angesehen. Sie findet sich sowohl bei den linearen Proteinen wie bei den globulären, bei welchen noch zusätzlich eine Knäuelung hinzukommt. Die Peptidketten sind gefaltet und durch Wasserstoffbrücken intramolekular verknüpft, welche auch in wäßriger Lösung erhalten bleiben. Die β-Struktur wird beobachtet, wenn die Proteine denaturiert sind. Diese Peptidketten weisen gestreckte Bereiche auf, welche eine Aggregation sehr begünstigen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Tiselius, A., **Zonenelektrophorese mit Filterpapier und anderen Medien.** (Discussions of the Far. Soc. **13,** 29, 1953). (5¾ S.)

Die elektrophoretische Trennung im U-Rohr ist eine Grenzschichttrennung der sich überlappenden Zonen, nicht eine vollständige Trennung in Zonen verschiedener Beweglichkeit. Die letztere wird erreicht, wenn die Elektrophorese in einem unbeweglichen Medium wie Filterpapier, Sand, Glasperlen oder Stärkegel durchgeführt wird. Diese Methode erfordert nur geringe Untersuchungsmengen und ist auch für Substanzen mit niederem Molekulargewicht wie Aminosäuren, Peptide und Nukleotide geeignet. Elektroosmose und Adsorption können stören. Es gibt jedoch Wege, ihren Einfluß auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Unter passenden Bedingungen ist es sogar möglich, die Beweglichkeiten und die isoelektrischen Punkte zu bestimmen. Wird ein hängender Papierstreifen verwendet, kann die Versuchsdauer abgekürzt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Grabar, P.-Paris, **Immunoelektrophorese.** (Vortrag in den Behringwerken-Marburg/L. am 4. Juni 1954).

Grabar berichtet über eine kombinierte Methode der Elektrophorese mit Diffusion von Antigenen und Antikörpern, mit welcher die Einheitlichkeit von Proteinen bestimmt werden kann. Das zu untersuchende Eiweiß wird in einem Agarfilm, welcher auf einer Glasplatte ausgebreitet wurde, elektrophoretisch aufgetrennt. Längs der einzelnen Fraktionen läßt man dann das Antiserum im Agar gegen die Antigene diffundieren. Die dabei auftretenden Präzipitate nehmen die Form einer Sichel an. Aus der Zahl und Form dieser Sicheln kann auf die Anzahl der Beimengungen geschlossen werden. Die Empfindlichkeit übertrifft diejenige physikalisch-chemischer Analysenverfahren. Andererseits wurden elektrophoretisch getrennte Fraktionen als immunologisch einheitlich gefunden, so reicht z. B. die Sichel des γ-Globulins in vielen Fällen bis zum α_2-Globulin. Der Abbau der Eiproteine und das Auftreten der Serumeiweißkörper während der Bebrütung des Hühnereies konnte mit dieser Methode gut verfolgt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Barrer, R.-Oxford, **Linsenartige Objekte im Phasenmikroskop.** (Naturwiss. **41,** 206, 1954). (2½ S.)

Die optischen Veränderungen bei Benutzen polarisierten statt natürlichen Lichtes für Beobachtung von Stärkekörnern und flüssigen Ammoniumoleatkristallen und die Vermeidung linsenartiger Brechung durch kugelige Tumorzellen bei Gebrauch bestimmter Proteinlösungen werden erörtert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Klingenberg, H. G. und E. Schauenstein-Graz, **Elektrophoretischer Nachweis zweier Eiweißkomponenten in Fibrinogen.** (Z. Naturforschg. **8b,** 483, 1953). (3 S.)

Bei p_H 12,9 wird Rinderfibrinogen papierelektrophoretisch in die beiden nach der im alkalischen Medium erfolgenden Aufsprengung der Tyrosinblockierung zu erwartenden (s. Schauenstein und Hochenegger, ebenda, **8b,** 473, 1953; hier auch Aufbauschemata für Fibrinogen und Fibrin) Komponenten zerlegt, die als einheitliche Proteine mit dem IEP bei p_H 4,2 bzw. 5,7 anzusprechen sind und Fibrinogen als Eiweiß-Symplex erkennen lassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gertz, K. H., und H. H. Loeschke-Göttingen, **Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von H_2, O_2, N_2 und He in Wasser und Blutserum bei konstant gehaltener Konvektion.** (Z. Naturforschg. **9b,** 1, 1954). (9 S.)

Mittels einer Vorrichtung zur Bestimmung kleiner Volumänderungen einer Gasblase in einer strömenden Flüssigkeit werden unter vereinfachenden Annahmen das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Gase in Wasser zwischen 21 und 37° und in Rinderserum bei 37° bestimmt und unter Bezugnahme auf den H_2-Wert

Tammanns und Jessens ihre Diffusionskoeffizienten berechnet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Pharmazeutische und kosmetische Präparate

Stauff, J., E. Koch und E. Ühlein-Frankfurt a. Main. **Der Einfluß des Lichtes auf den Lösungszustand von Salvarsan-Lösungen.** (Arzneim.-Forschg. **4**, 142, 1954). (4 S.)

Aus dem Vergleich der Extinktionskoeffizienten von bei rotem Licht hergestellten Lösungen mit den Koeffizienten, wie sie sich nach Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe ergaben, wird auf trans-cis-Umwandlung des Salvarsans geschlossen. Das Verhalten des Diffusionskoeffizienten deutet auf ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen Einzelmolekülen und Assoziaten hin, wobei letztere durch Lichteinwirkung zerfallen können. Dies wird damit erklärt, daß nur die trans-Form in der Lage ist, unter Bildung von Wasserstoffbrücken weitgehend zu assoziieren, nicht aber die cis-Form. Werden solche trans-Assoziate belichtet, so werden sie sich möglicherweise über das Gleichgewicht mit den trans-Einzelmolekülen in solche der cis-Form umwandeln, die dann nicht mehr wesentlich assoziieren.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

N. King, **Die Theorie der Butterung.** (Dairy Science Abstracts **15**, 8, 1953). ($8^1/_4$ S.)

Verf. berichtet ausführlich über die verschiedensten Theorien, die über den Butterungsvorgang aufgestellt worden sind. Aber nicht nur die Bildung der Butter aus den in der Milch vorhandenen Fetttröpfchen, sondern auch die nachfolgende Bearbeitung des Butterungsgutes, das erst zur Butter führt, als auch die noch in Buttermilch zurückbleibenden kolloiden Fettanteile und Lipoide werden eingehend beschrieben. Unter Berücksichtigung evtl. Unvollständigkeit und der Gegensätze der einzelnen Theorien läßt sich z. Zt. der Butterungsvorgang wie folgt erklären: Bei der Schaumbildung des Rahmes kommt eine Anzahl von Fettkügelchen mit der Grenzfläche der Luft-Plasma-Schicht der Luftblasen in innige Berührung. Ein Teil der Oberfläche der Kügelchen ist hydrophob. Die Ursachen dieser Erscheinung sind noch unbekannt. Beim Butterungsvorgang spielt die Temperatur eine Rolle, um ein Optimum des Verhältnisses zwischen kristallinem und flüssigem Fett in den Fettkügelchen zu erreichen. Sobald ein Kügelchen die Luft-Plasma-Grenzfläche erreicht, breitet sich ein Teil des flüssigen Fettes zusammen mit einem Teil der Kügelchenmembran aus. Ein anderer Teil des flüssigen Fettes bleibt mit dem Fettkügelchen und einem Teil seiner Membran verbunden. Das ausgetretene flüssige Fett dient als Bindemittel, um die Kügelchen zu Klümpchen zu vereinigen. Ein anderer Teil des ausgebreiteten flüssigen Fettes bildet dünne Flecken, nur einige Molekeln dick, auf der Oberfläche der Luftblase. Wenn diese platzen, wird dieses Fett in der Buttermilch kolloid dispergiert und ist somit für die Buttergewinnung verloren. Es kann durch Zentrifugieren aus der Buttermilch nicht mehr abgetrennt werden; es erhöht aber die Jodzahl des Buttermilchfettes. Durch wiederholte Bildung und Zerstörung der Schaumblasen wachsen die Klümpchen zu Butterkörnern, die Rahmplasma zwischen den Fettkügelchen enthalten. Durch den Knetprozeß tritt ein weiterer Anteil flüssigen Fettes aus den Kügelchen aus. Gleichzeitig werden Feuchtigkeitströpfchen vereinigt und wieder geteilt, so daß die Luft frei wird. Nach beendeter Butterung treten beim Erstarrungsvorgang der Butter in ihrem inneren Aufbau Kristallisations- und thixotropische Erscheinungen auf. Bei erneuter Bearbeitung finden weitere thixotrope Veränderungen statt.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

* Stevels, J. M.-Eindhoven, **Dielektrische Verluste des Glases.** (Glastechn. Ber. **26**, 227, 1953). (5 S.)

Als Grundlage für die Erörterung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit wird ein Raummodell (0 bis 600° K, 10^{-2} bis 10^{12} Hz) benutzt, das aus systematischen Messungen hervorgegangen ist. Die Betrachtung der verschiedenartigen Verlustanteile (Leitungs-, Relaxations-, Vibrations- und Deformationsverluste) vermag einen tiefen Einblick in die Glasstruktur zu geben. In der vorliegenden Arbeit steht aber das praktische Problem im Vordergrund, für einen bestimmten Anwendungszweck das geeignete Glas zu finden. Diese Aufgabe erfordert besonders dann ein tieferes Eindringen in die erwähnten Zusammenhänge, wenn neben bestimmten Anforderungen an die dielektrischen Verluste noch andere, etwa an den Ausdehnungskoeffizienten, an die Verarbeitbarkeit oder den Preis gestellt werden, so daß man Quarzglas nicht benutzen kann, bei dem alle Verlustarten für alle Temperaturen und Frequenzen sehr gering sind.

G. Haase (Frankfurt/M.)

* Düsing, W.-Berlin, **Vakuumdichte Glas-Metall-Verschmelzungen für die Elektrotechnik.** (Glastechn. Ber. **26**, 232, 1953). ($7^1/_2$ S.)

Ausführlich werden die Glas-Kovar-Verbindungen behandelt, für die praktisch kaum Einschränkungen in der Formgebung bestehen und die sich durch gute Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnen. Beachtung erfordert die Glaselektrolyse bei hohen Betriebstemperaturen (Abscheidung von Alkalimetall, Umwandlung über Hydroxyd in Karbonat). Zeitrafferstudien der Elektrolyse im Kurzzeitversuch bei höheren Temperaturen erlauben Aussagen über die wirkliche Lebensdauer von Röhren gegenüber dieser Beanspruchungsart. Bei der Berührung von Kovar mit bleihaltigem Glas scheidet sich Blei ab, die Haftfähigkeit wird vermindert. Nur bei raschem Anglasen (Hochfrequenz-Verschmelzung) läßt sich die Bleiabscheidung hinreichend niedrig halten. Zur Erhöhung der Hochfrequenzleitfähigkeit wird Kovar mit gut leitenden Metallschichten (Kupfer mit Chromschutz, Gold) belegt.

G. Haase (Frankfurt/M.)

* Quincke, J. E.-Hannover, **Zur Kenntnis des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens von Glasschmelzen.** (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 715, 1953). ($5^3/_4$ S.)

Viskositätsmessungen mit dem Gehlhoff-Viskosimeter an verschiedenen Glasfadenschmelzen zwischen etwa 1500 und 1000° C lassen zwei Typen von Schmelzen erkennen, bei denen die Viskosität mit sinkender Temperatur 1. ohne eine bemerkbare Strukturviskosität stetig steigt, 2. infolge Entglasung einen anomalen Verlauf zeigt (plötzlichen Abfall und Wiederanstieg). In beiden Fällen ist aber eine einwandfreie Fadenbildung möglich. Voraussetzung ist nur, daß die Wärme hinreichend schnell abgeführt wird, so daß ein starkes Viskositätsgefälle von außen nach innen besteht und das Zerreißen des Fadens durch die hohe Viskosität der

Randzone verhindert wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden zu Vorstellungen von Nitschmann und Mitarbeitern über das Fadenziehvermögen von Flüssigkeiten in Beziehung gesetzt.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Dietzel, A. und N. N. Padurow-Würzburg, **Einfluß verschiedener Rohstoffsorten auf die mineralische Zusammensetzung und die Transparenz von Porzellan.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31**, 7, 1954). (11 S.)

Das Verhalten verschiedenartiger Quarze und Kaoline wird verglichen. Die Transparenz erhöhend wirken sehr reaktionsfähige Quarze (rissige, verzwillingte, mit Einlagerungen versehene), die sich leichter zermahlen lassen und während des Brandes im Feldspatglas rascher lösen als homogene (Folge: geringere Mullitbildung). China Clay (geringere Kornfeinheit — um so weniger und um so größere Mullitnädelchen) gibt eine bessere Transparenz als der Zettlitzer Kaolin. Aus dem Dreistoff-Diagramm K_2O—Al_2O_3—SiO_2 (Schairer und Bowen) läßt sich die praktische Erfahrung bestätigen, daß sowohl zu grober als auch zu feiner Quarz, d. h. sowohl zu wenig als auch zu viel gelöster Quarz die Transparenz verschlechtert.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Weigelt, W. und G. Haase-Frankfurt a. M., **Der elektrische Widerstand von hochvakuumgesintertem Magnesiumoxyd.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31**, 2, 1954). (3 S.)

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von reinem MgO und von Mischkörpern aus MgO und einzelnen Metalloxyden (Metalle aus der 1., 2. und 4. Gruppe des periodischen Systems) wird zwischen etwa 300 und 2000° C verfolgt. Bei niedrigen Temperaturen ist der Widerstand der reinsten Proben am größten, bei hohen Temperaturen werden die Unterschiede geringer. Man kann auf Grund der Ergebnisse einen Zusammenhang zwischen dem Ionenradius des zugesetzten Metalls und der Größe der Widerstandsverminderung durch den Zusatz vermuten.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Koch, P.-A. und W. Bobeth, **Glasfäden-Untersuchungen. XIV. Technologische Prüfung und Eigenschaften von Glaskunstseiden- und Glasfasergeweben.** (Glastechn. Ber. **25**, 396, 1952). ($9^1/_4$ S.)

Nach einleitenden Betrachtungen über die Prüfungsgrundlagen werden vor allem die Ergebnisse von Festigkeitsuntersuchungen (Berst-, Biege- und Scheuerfestigkeit) und von Wärmedurchgangsmessungen besprochen. Im Vergleich zu normalen Textilgeweben findet man bei Glasgeweben große Streuungen. Besonders empfindlich sind Glasgewebe gegenüber Biegebeanspruchungen, gegen Scheuerbeanspruchungen erweisen sich Glaskunstseidengewebe im trockenen Zustand etwa ebenso widerstandsfähig wie gute Textilgewebe (Naßscheuerfestigkeit 5 bis 10% des Trockenwertes). Glasfasergewebe zeichnen sich durch hervorragende Wärmeisolation aus. Die hohen Trockenzerreißfestigkeiten werden vermindert durch: Wassereinwirkung (auf 40%), Entschlichtung (auf 75%), Temperatursteigerung, Erhitzungsdauer und Verrottung.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Koch, P.-A. und G. Satlow, **Glasfäden-Untersuchungen. XIII. Festigkeits- und Dehnungseigenschaften von Glaskunstseiden und Glasfasergarnen.** (Glastechn. Ber. **25**, 267, 1952). ($9^1/_2$ S.)

Untersuchungen an Glaskunstseiden bzw. an Glaseinzelfäden gleicher Feinheit ergaben bei 16 bis 17% Alkaligehalt eine um 30 bis 40% geringere Festigkeit (Zerreißfestigkeit) und Dehnung als bei 1 bis 2%. Der „Ausnutzungsgrad" in der Festigkeit beträgt bei Glaskunstseiden um 60 bis 70%, bei Glasfasergarnen (nach dem „Direktverfahren") 8 bis 30% und nach dem Verspinnverfahren nur 5 bis 15% der Festigkeit von Glaseinzelfäden bzw. Glasfasern. Hohe relative Luftfeuchtigkeit (ebenso das Einlegen in Wasser) und hohe Temperaturen setzen die Ausgangsfestigkeit wesentlich herab.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Boettcher, A.-Hanau, **Glasoberflächen im Hochvakuum.** (Glastechn. Ber. **25**, 347, 1952). (7 S.)

Viele der vakuumtechnisch bedeutsamen Eigenschaften von Gläsern lassen sich auf Grund der Arbeiten von Fajans und Weyl über die besondere Funktion von stark polarisierbaren Ionen in Gläsern deuten. Nach einer Besprechung älterer Arbeiten über die Entgasung von Gläsern wird die Reinigung von Glasoberflächen durch Ionenbombardement ausführlich behandelt.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Meyer-Möllenhoff, A.-Neuburg/Donau, **Struktur und Feinheit natürlicher kieselsäurehaltiger Füllstoffe im Vergleich zu Kaolinen und Kreiden.** (Kautschuk und Gummi **7**, 2, 26 WT, 1954). (9 S.)

Die natürlichen, einer speziellen Aufbereitungsmethode unterworfenen Füllstoffe Silitin N, Silitin Z und Silikolloid finden sich anscheinend nur in der Umgebung von Neuburg (Donau) als linsenförmige Einlagerungen im Juragestein. Silitin N besteht zu etwa 70—75% aus Quarz und zu 25—30% aus Kaolinit; die übrigen Füllstoffe sind ähnlich zusammengesetzt. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Prof. U. Hofmann) wird gefolgert, daß sie aus einem Haufwerk von äußerst dünnen und kleinen Kaolinitplättchen (0,1 bis 0,8 μ Durchmesser, 0,02 μ Dicke) bestehen, das durch angenähert würfelförmige Quarzkörnchen (0,1—0,5 μ) aufgelockert wird. Dadurch wird eine sehr große wirksame Oberfläche bedingt, auf die wahrscheinlich wenigstens zum Teil die besonderen Effekte, die die Silitin-Produkte in Kautschukmischungen ergeben, zurückzuführen sind. Die Auswertung der Pipetteanalysen nach Andreasen, vor allem der Korngrößeverteilungskurven stimmt sehr gut mit den Auswertungen der elektronen-mikroskopischen Aufnahmen überein. Für die Silitin-Präparate ist die Hauptkornklasse 0,4 bis 0,6 μ, für Kaoline $> 1\,\mu$, für Kreiden 1—3 μ. Eine für die gegebenen Verhältnisse bei diesen Produkten kritische Besprechung der gebräuchlichen Korngrößebestimmungs-Methoden, Korngrößeschaubilder und elektronenmikroskopische Aufnahmen vervollständigen die Arbeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

G. Schilplin, **Ferroxcube und Ferroxdure, Elektrokeramik mit besonderen magnetischen Eigenschaften.** (Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn. **20**, 49, 1954).

In einem zusammenfassenden Bericht werden die besonderen magnetischen Eigenschaften der Werkstoffe Ferroxcube und Ferroxdure an Hand der verschiedenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen der Philipswerke besprochen. Dazu dient als Ausgangspunkt ein Abriß ihrer Kristallstruktur, aus der sich ihre magnetischen Eigenschaften verstehen lassen. Bei Feroxcube, einem magnetisch weichen Werkstoff von Spinell-Struktur, ist infolge der kubischen Symmetrie des Kristallgitters die magnetische Isotropie und dadurch die Anfangs-

permeabilität sehr groß. Die Festlegung der Ionen und der ihnen zugehörigen Elektronen im Kristallgitter bedingt einen im Vergleich zum Eisen sehr hohen spezifischen Widerstand, so daß Wirbelstromverluste im Werkstoff praktisch vernachlässigbar werden. Hoher spez. Widerstand und kleine Wirbelstromverluste eignen auch dem Ferroxdure zu, jedoch kristallisiert die in ihm enthaltene Verbindung $BaFe_{12}0_{19}$ hexagonal und besitzt ausgesprochene magnetische Anisotropie. Dadurch ergibt sich eine gegenüber Stahl große Koerzitivkraft bei niedriger Sättigung. Das Material eignet sich daher vor allem zur Herstellung von Permanentmagneten, die zum erstenmal für die Wechselstromtechnik ohne Wirbelstromverluste hergestellt werden können.

Einige Anwendungsbeispiele der neuen Werkstoffe, besonders in der Fernsehtechnik, bei Rechenmaschinen und bei Magnettonköpfen werden besprochen.

O. Broens (Marburg/Lahn)

A. Imhof, **Die Temperaturbeständigkeit der elektrischen Isolierstoffe.** (Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn., **19,** 355, 1953).

Es ist in der Elektrotechnik oft versucht worden, die Mannigfaltigkeit der dem Konstrukteur zur Auswahl vorliegenden Isolierstoffe nach anwendungstechnischen Gesichtspunkten zu klassifizieren. Da die Eigenschaften der Isolierstoffe weitgehend von deren Temperaturverhalten abhängen, gelangte man zu einer Einteilung in Temperaturklassen, die der Temperaturbeständigkeit der Isolierstoffe Rechnung tragen sollte. Der Autor zeigt jedoch an Hand zahlreicher Beispiele, daß die Anwendbarkeit eines bestimmten Isolierstoffes nicht allein nach seiner Zugehörigkeit zu einer der Temperaturklassen beurteilt werden kann. Es ist vielmehr immer noch erforderlich, die Temperaturabhängigkeit der interessierenden Eigenschaften und ihre Zeitabhängigkeit (Alterung) bei den im Betrieb auftretenden Temperaturen zu beachten, und zwar für jeden der jeweils betrachteten Isolierstoffe, wohl eine selbstverständliche Forderung.

O. Broens (Marburg/Lahn)

H. Deuel-Zürich, **Organische Derivate von Tonmineralen.** (Betr. D. Keram. Ges. **31,** 1—7; 1954).

Tonmineralteilchen sind meist elektrisch negativ aufgeladen. Daher können sie als Kationenaustauscher wirken. Diese und manche andere Oberflächeneigenschaft scheinen immer noch unvollständig erforscht. Verf. untersucht die Frage nach den Ursachen der Azidität, wobei, allgemeiner Auffassung folgend, die Abweichungen von der Idealstruktur grundsätzlich dafür als verantwortlich angesehen werden. Bisher sind zwei Möglichkeiten diskutiert, isomorpher Ersatz im Gitter und das Vorhandensein oberflächlicher SiOH-Gruppen. Die erstere hält Verf. für reichlich spekulativ und Schwierigkeiten bereitend. Theoretisch sollten Tonminerale in der H-Form starke Säuren sein, was sie praktisch nicht sind — es sei denn, ein noch unverstandener schneller Umbau findet oberflächlich statt. — Saure SiOH-Gruppen werden öfters gefordert, ihr Nachweis ist schwierig und kann bisher nicht als gelungen angesehen werden.

Verf. versucht in (schon veröffentlichten) orientierenden Versuchsserien an Montmorillonit, deren Verfolgung aussichtsreich erscheint, mit Hilfe organisch-chemischer Methoden zu einer solchen Charakterisierung der Oberflächenkonstitution einen Beitrag zu liefern. Die siliziumorganischen Verbindungen, besonders Silanole, waren dabei Vorbild. Als Beweise für die wirklich erreichte Bildung organischer Derivate, wobei die Bildungsreaktionen so aufgefaßt und formuliert sind, als ob sie eben an oberflächlichen SiOH-Gruppen stattfinden, sieht Verf. an das ähnliche chemische Verhalten wie der Silanole, im Hochvakuum nicht abtrennbare organische Substanz, Stabilität der eingeführten Gruppen gegenüber Säuren und Basen sowie bei der Differentialthermoanalyse, verhinderte Umtauschkapazität und Azidität verglichen mit dem Ausgangsprodukt, veränderte Infrarotspektren. Über charakteristische Veränderungen im Röntgenogramm kann nichts berichtet werden.

H. Seifert (Münster)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

P. König und B. Marincek, **Erzeugung von Graphitsphärolithen im Gußeisen durch Ausspülen der Schmelze mit Argon.** (Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn. **20,** 41—44; 1954).

Das Austreiben in Metallen gelöster Gase durch Spülen des Metallbades mit inerten Gasen wurde von W. Genner behandelt. Es findet hier Anwendung vermittels Argon (99,8 %) als Vorbehandlung für die mit Zink versuchte Entgasungswirkung auf untereutektische und schwefelarme Gußeisenschmelzen, wobei kugelförmige Graphitausscheidung beobachtet war (nach der Zinkbehandlung wurde noch mit 2,5 % Ferrosilicium geimpft). Der Erfolg ist das Auftreten von Graphit ausschließlich in Sphärolithen, nicht mehr begleitet von Lamellengraphit. Es muß allerdings eine proportionale Gesetzmäßigkeit zwischen C-Gehalt und Spültemperatur herrschen. Eine besondere Versuchsserie klärt dabei die Rolle des Mangans: Sphärolithe kann man nur bei tiefen Mn-Gehalten, etwa $< 0{,}1$—$0{,}2$ %, erhalten, was mit der Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit im Eisen durch dieses Metall zusammenhängt.

H. Seifert (Münster)

Lintner, K. und E. Schmid-Wien. **Über eine Kaltelektronenemission metallischer Oberflächen (Exoelektronen).** (Z. Metallkde. **45,** 276, 1954).

Es wird der Nachweis der Exoelektronen durch Zählrohre beschrieben, sowie eine Übersicht gegeben über die wesentlichen experimentellen Befunde ihrer Entstehung nach Kaltbearbeitung, bei Phasenumwandlung, sowie nach Bestrahlen oder Abätzen der Probenflächen. Die Änderung der Grenzwellenlänge des Photoeffektes durch Kaltbearbeitung, wie sie von J. Kramer [Z. Phys. **133,** 629 (1952)] erstmals festgestellt wurde, fand ihre Bestätigung durch die Untersuchungen der Autoren. Beim Versuch der theoretischen Deutung der Exoelektronenemission werden Umwandlung des Metalles von einer „nichtmetallischen" in die eigentliche metallische Modifikation und Chemosorption an der Metalloberfläche als hierfür in Frage kommende Energiequellen einander gegenübergestellt, während frühere Arbeiten über den Nachstrom in Zählrohren nach Bestrahlung Feldemission als Ursache annahmen. Das Beobachtungsmaterial, das die Schwärzung photographischer Schichten durch kaltbearbeitete Metalle mit der Einwirkung von H_2O_2 (Russel-Effekt) zu erklären vermag, wird aufgeführt, wie auch die Möglichkeiten diskutiert werden, die Untersuchungen der Exoelektronen für die Metallkunde bieten können.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

Becker, M. und G. Wolff-Stuttgart, **Über die Wirkung bearbeiteter Metalloberflächen auf die photographische Platte.** (Z. Metallkunde. **45**, 286, 1954).

Die Schwärzung der photographischen Platten durch frische Metalloberflächen wird auf Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt, das sich bei der Oxydation der Oberflächen bildet (Russel-Effekt). Dabei nimmt die Schwärzungsfähigkeit ungefähr in der Folge der elektrochemischen Spannungsreihe ab. Abhängigkeit der Schwärzung von Temperatur, Luft bzw. Vakuum, Art der Oberflächenbearbeitung, elektrischen Feldern und Bestrahlung wurden eingehend untersucht, sowie die Gesetzmäßigkeiten ihres zeitlichen Ablaufes geprüft. Die Sichtung des Beobachtungsmateriales ließ jedoch keinen Entscheid zu, ob eine ursächliche Verknüpfung zwischen der Schwärzung der Photoplatte und dem Ansprechen des Spitzenzählers besteht.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Riediger, B., **Berechnung von Fraktionierkolonnen unter Berücksichtigung der Flüchtigkeit.** (Erdöl und Kohle, **7**, 21 1954). (7 S.)

Ein vom Verfasser bereits veröffentlichtes Rechenverfahren (Berechnung von Fraktionierkolonnen für Vielstoffgemische, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951) wird erweitert auf Fälle, in denen die Dampfphase Abweichungen vom idealen Gasgesetz zeigt. An Stelle des Dampfdruckes p wird die zuerst von G. N. Lewis definierte Flüchtigkeit $\varphi\, p$ benutzt. Der Korrekturfaktor φ läßt sich im Bereich des technisch interessierenden Druck- und Temperaturbereiches mit genügender Genauigkeit aus den kritischen Daten berechnen. Als zwei der wichtigsten Anwendungsbeispiele werden die Berechnungsgrundlagen für Tau- und Siedepunkt der auf den Kolonnenböden im Gleichgewicht stehenden Dampf-Flüssigkeitsgemische ausführlich erläutert. Der vollständige Rechnungsgang läßt sich aus übersichtlichen Zahlentafeln und Hilfstabellen entnehmen.

Ebenso wird die Erweiterung der bekannten Formeln zur Berechnung des Gleichgewichtes gezeigt, wenn statt mit den Dampfdrücken mit Flüchtigkeiten gerechnet werden muß.

E. Jung (Marburg/Lahn)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

* Bode, F.-Frankfurt/M., **Mikrophotographie ohne Okular.** (Z. wiss. Mikrosk. **61**, 350, 1953).

Beispiele für vorteilhaftes Weglassen des Okulars (Steigerung der Kontraste), allerdings nur für Objekte begrenzter Größe und bei Objektivaperturen bis 0,65, weil sonst die zunehmende Abnahme des Objektabstandes gegen die Frontlinse stört.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Matthias, W.-Berlin, **Serienuntersuchungen mit Hilfe einer neuen Form der Streifen-Papierchromatographie.** (Naturwiss. **41**, 17, 1954). (2 S.)

Die vorgeschlagene Kombination der gewöhnlichen mit der Rundfilterchromatographie durch geschicktes Zerschneiden des Rechtecks in einen Kamm mit keilförmigen Zungen ermöglicht leichte Handhabung und gute Trennschärfe des Verfahrens.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schwerdtfeger, E.-Rostock, **Modifizierte eindimensionale Papierchromatographie für quantitative Zwecke.** (Naturwiss. **41**, 18, 1954). (1 S.)

Ausschneiden von Fünfecken zur Darstellung vorspringender Zungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Smolarek, W. und G. Dlugosch-Braunschweig, **Ueber die papierelektrophoretische Trennung der Tuberkulostatika Paraaminosalicylsäure (PAS) und Isonikotinsäurehydrazid.** (Naturwiss. **41**, 18, 1954). (1 S.)

Als Sprühreagens dient in 50% Essigsäure gelöstes p-Dimethylaminobenzaldehyd, mit dem die beiden Medikamente die Schiffsche Base in ockerfarbener bzw. bräunlicher Tönung geben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Leube, I., H. Restle und M. Wiedemann-Tübingen, **Zur Molekulargewichtsbestimmung von Peptiden durch UV-Spektroskopie.** (Z. Naturforschg. **9b**, 186, 1954). ($2^1/_4$ S.)

Mittels UV-Spektroskopie wird die Carbobenzoxy- bzw. die Dinitrophenylgruppe in substituierten Proteinen bestimmt und daraus das Mol.-Gewicht berechnet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schiedt, U. und H. Restle-Tübingen, **Eine einfache Methode zur Bestimmung der Kettenlänge von Peptiden.** (Z. Naturforschg. **9b**, 182, 1954). (4 S.)

Das Verfahren beruht darauf, daß bei infrarotspektrophotometrischer Untersuchung der Quotient der optischen Dichten der Amid-C=O— und der symmetrischen NO_2-Valenzschwingungsbanden von Dinitrophenylpeptiden eine lineare Funktion der Aminosäurezahl in der Peptidkette bildet und von Art und Reihenfolge der Aminosäuren unabhängig ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

* Fensom, D. S.-Ridley College, St. Catherines, Ontario, Kanada, **Verwendung des Mooney-Plastometers zur Aufklärung struktureller Eigentümlichkeiten bei Hochpolymeren.** (Rubber Age **73**, 795, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Der Mooney-Plastometer-Test in verbesserter Form scheint bei synthetischen Kautschuken geeignete rheologische Meßgrößen zu liefern. Mit Butylkautschuk und GR-S-Kautschuk vorgenommene Messungen ergaben eine gewisse Wechselbeziehung zwischen Viskosität und Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad.

K. Steiner (Dachau)

Pickroth, G., und F. Spitzenberg-Jena, **Ultraschallvernebelung, ein neuer Weg zur Erzeugung von Ärosolen.** (Naturwiss. **41**, 209, 1954). ($^1/_4$ S.)

Mit Hochfrequenzgenerator und Schalltopf mit eingebautem keramischem Hohlschwinger wird eine Anordnung betrieben, die die Bestimmung von vernebelter Menge, Nebeldichte und Tropfengröße erlaubt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Erbring, H., und P. Patt-Köln, **Modifiziertes Trennverfahren zur quantitativen Bestimmung von Pflanzeninhaltsstoffen mit Hilfe der Papierchromatographie.** (Naturwiss. **41**, 216, 1954). ($1^1/_2$ S.)

Zur Vermehrung der zu analysierenden Stoffmengen auf dem Papier werden die zu fraktionierenden Gemische durch Vorschalten einer Papiersäule im Tswett-Röhrchen vorgetrennt und die Fraktionen direkt in ein Rundfilter eintreten gelassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pucar, Z.-Zagreb, **Beiträge zur Kenntnis der Papierelektrophorese in feuchter Kammer. I. Die papierelektrophoretische Trennfähigkeit.** (Arhiv Za Kemiju, **25**, 205, 1953). (14 S.)

Die physikalischen Vorgänge bei dem elektrophoretischen Verfahren nach Wieland (horizontaler Filterpapierstreifen in feuchter Kammer) werden untersucht. Insbesondere wird der konkurrierende Einfluß von elektrischer Wärmeentwicklung, Konvektion, Teilchenbeweglichkeit und Feldstärkeverlauf auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Fraktionen und damit auf die allgemeine Trennwirkung studiert. Es zeigt sich, daß für jede Teilchenart ein Optimum der Trennwirkung bei einer bestimmten Versuchsbedingung existiert. Die theoretischen Vorstellungen werden durch Versuche an menschlichem Serumeiweiß (5 Eiweißkomponenten) in Na-Veronal Na-Azetat-Puffer mit p_H von 8,60 gestützt. Die vorausgesagte Abhängigkeit der Trennwirkung von der Teilchenbeweglichkeit und dem Feldstärkeverlauf konnte bestätigt werden. 13 Literaturzitate.

E. Jung (Marburg/Lahn)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Maričić, S. und M. Mihalič-Zagreb, **Die Vorbedingungen der Bauxitabscheidung nach dem Bayer-Verfahren und die Löslichkeit der Aluminiumkomponente des Bauxits.** (Arhiv kem. **25**, 241, 1953). (9 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung)

Durch experimentelle und theoretische Betrachtungen konnte gezeigt werden, daß die Ausbeute an Al_2O_3 aus Bauxit (bei 170° C) desto besser wird, je höher die Konzentration der Natronlauge ist, ungeachtet der endlichen molaren Beziehung $Na_2O:Al_2O_3$ und der mineralen Zusammensetzung des Bauxits. Die Resultate können in der ökonomischen Analyse der Betriebe, die die Tonerde nach dem Bayer-Verfahren erzeugen, Anwendung finden. Die dargestellten Ergebnisse konnten auch für die Erklärung der Struktur der Aluminat-Lösungen gebraucht werden.

E. Matijević (Zagreb)

* Oberst, H.-Braunschweig, **Akustik und Kunststoffe.** (Kunststoffe **43**, 446, 1953). (8 S.)

Es wird über Anwendung von Kunststoffen auf verschiedenen Gebieten der Akustik berichtet. In der Elektroakustik werden Magnettonbänder verwendet, die eine Trägerfolie und darüber eine Kunststoffschicht mit eingebetteten, pulverförmigen, magnetischen Pigmenten aufweisen. Schallplatten enthalten eine biegefeste Unterlage aus Kunststoff und mit Weichmachern versetzte Lacküberzüge als Rillenträger. Elektromechanische und elektroakustische Wandler benützten Kunststoffe zur Dämpfung der mechanischen Schwingungen von Tonabnehmern und Lautsprechern. Bei der Erschütterungs- und Schwingungsdämmung, wie sie bei fundamentierten Maschinen erforderlich ist, werden federnde Elemente aus Kunststoffen verwendet, wobei Sorge getragen werden muß, daß deren Querausdehnung nicht behindert wird. Ihre Öl- und Alterungsbeständigkeit ist von großem Vorteil. Schienenfahrzeuge werden mit gummigefederten Rädern ausgestattet. In der Raumakustik werden Kunststoffe in Form von Membranen, Folien oder Schaumstoffplatten zur Schallschluckung verwendet. In der Bauakustik dienen Kunststoffe zur Unterdrückung der Körperschallausbreitung bei Baukonstruktionen. Besonders wichtig ist die Verwendung von Kunststoffen mit hoher innerer Dämpfung, der sog. Entdröhnungsmittel, bei der Geräusch- und Lärmbekämpfung. Diese werden auf die zu dämpfenden Bauteile, vor allem Blechkonstruktionen, geklebt, gespritzt oder gespachtelt und dienen hauptsächlich zur Dämpfung der Biegeschwingungen, die die störende Schallabstrahlung in die umgebende Luft verursachen. Es muß beachtet werden, daß das Entdröhnungsmittel eine möglichst große Steifigkeit besitzt und daß seine Dichte ohne Einfluß bleibt. Hohe Blechdämpfungen werden mit weichgemachten, mit feinkörnigen und mit glimmerartigen Substanzen gefüllten Kunststoffen erzielt.

K. Steiner (Dachau)

* Cornell, D. und D. L. Katz-Michigan, **Strömung von Gasen durch feste poröse Medien.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 2145, 1953). (7 S.)

Aus der Kozenyschen Gleichung wird eine neue abgeleitet, die die turbulente Strömung umfaßt. In dieser Gleichung sind alle Größen außer der Kozenyschen Konstanten experimentell bestimmbar, die nun für jeden porösen Körper genau angegeben werden kann, wenn seine Permeabilität, Porosität und Oberfläche und sein elektrischer Widerstandsfaktor bekannt sind. Einige experimentelle Beispiele werden angeführt.

G. Haase (Frankfurt/M.)

* Payne, J. W., Lechthaler, C. H. und R. D. Drew-Paulsboro (N. J.), **Gegenstromheizung und Kühlung von körnigen Festkörpern mit Gasen.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 1233, 1953). ($3^3/_4$ S.)

Der Wärmeübergang beim Erhitzen und Abkühlen körniger Substanzen durch Gase in statischen und dynamischen Systemen war vor allem in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten ließen sich in vielen Fällen mit gutem Erfolg anwenden. Die Verfasser zeigen nun an einigen Beispielen aus der Praxis (Temperung und Kühlung von Krack-Katalysatoren, Gewinnung von Ölschiefer) die Bedeutung von individuellen Besonderheiten, die zur Vorsicht in der Bewertung schematisierender Beziehungen mahnen. Hervorzuheben ist die Beschreibung einer Anlage, die der Gewinnung von flüssigen Brennstoffen aus Ölschiefer dient. Die Investitionskosten der Anlage konnten dadurch sehr gering gehalten werden, daß das bewegte Ölschieferbett gleichzeitig für den Wärmeaustausch und für die Kondensation von Flüssigkeitsprodukten benutzt wurde.

G. Haase (Frankfurt/M.)

* Diekman, R. und W. L. Forsythe (Jr.)-Indiana, **Eine Laboratoriumsmethode zur Vorausbestimmung der Fließeigenschaften von fluidisierten Festkörpern.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 1174, 1953). ($4^1/_4$ S.)

Die Verff. beschreiben eine Laboratoriumsmethode und damit erzielbare Ergebnisse, die in gewissem Umfang eine Vorhersage des Fließverhaltens von mit Gasen fluidisierten feinst verteilten Festkörpern, z. B. von Krack-Katalysatoren, in industriellen Anlagen gestatten. Gemessen werden die Viskosität und die Verminderung des Gasgehaltes des Fluidbettes. Festkörperverteilungen, in denen die Viskosität bei Abnahme des Gasgehaltes langsam ansteigt, haben gute Fließeigenschaften. Auf eine Verteilung über weite Korngrößenbereiche kommt es nicht an, entscheidend ist vielmehr die mittlere Korngröße. Grobe Körner mit hoher Dichte beeinflussen das Fließverhalten nachteilig. Eine praktische untere Grenze für die Korngröße ist durch die Agglomeration und den Austritt der Teilchen aus der Anlage gegeben.

G. Haase (Fankfurt/M.)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 136 und 137 (1954)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W. T. S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**136** oder **137**) an, die zweite die Seitenzahl

Ackermann, A., Eisenroste IV. **O. 137,** 20
Akeley, D. F., Untersuchung der Diffusion v. Mischg. gelöster Stoffe. **R. 137,** 169
Albrecht, H., **Dk. 136,** 98
Andersen, D. E. und G. R. Arnold, Neopren-Latex. **R. 137,** 60
von Antropoff, A., Adsorption von Gasen. **O. 137,** 105, 108
Arnold, R. G. s. D. E. Andersen
Ayers, J., s. I. M. Klotz

Bajer, A. u. Mitarb., Einfl. extremer Temperaturen auf Mitosen. **R. 137,** 176
— Ein-Struktur der lebenden Mitosespindel. **R. 137,** 176
Bak, B., Molekülspektren. **B. 137,** 55
Baldwin, R. L. s. J. W. Williams
Bandel, W., Oxydativer Abbau v. Alkalicellulosen. **R. 137,** 173
Barrer, R. M. u. Mitarb., Molekulare Diffusion in Chabasit usw. **R. 137,** 176
— Linsenartige Objekte i. Phasenmikroskop. **R. 137,** 179
Barth, E., v. Wehrenalp und Hj. Saechtling, Kunststoffe. **B. 137,** 53
Batzer, H., Lineare Polyester. **T. 137,** 164
— Polyester des Chinits. **T. 137,** 165
Becker, M. u. Mitarb., Wirkung bearb. Metalloberflächen a. d. photogr. Platte. **R. 137,** 183
Beebe, R. A. s. D. M. Young
Benoit, H., Lichtstreuung i. Makromolekülen. **T. 137,** 164
Beutelspacher, H., Membranfilter, Filtrationsmechanismus der. **O. 137,** 32
Bienes, H. s. D. M. Young
Bier, G., Polytrifluorchloräthylen. **T. 137,** 165
Bischoff, F. u. Mitarb., Verteilg. v. Testoseron i. wäßr. Rinderserumalbuminlösung. **R. 137,** 177
Bobeth, W. s. P. A. Koch
Bode, F., Mikrophotographie ohne Okular. **R. 137,** 183
de Boer, N. H. s. G. C. A. Schuit
Boettcher, A., Glasoberflächen i. Hochvakuum. **R. 137,** 181
Bogen, H. J., Wasseraufnahme, nichtosmotische. **R. 137,** 64
Booij, H. L., Permeabilität, biolog. **O. 136,** 16
Bose, A. N., und J. Misra, Natrium-caprylat, Natrium-crotonat, elektrische Leitfähigkeit der Systeme. **O. 137,** 37
Bourgoin, D. und M. Joly, Gelbildung, Mechanismus. **O. 136,** 25
Bowers, R. C. s. I. M. Kolthoff
Breckheimer-Beyrich, H., Protoplasma von Nitella flexilis. **R. 137,** 64
Breitner, H. J. O., Verdünnungsreihen, Messungen von automatischen kontinuierlichen. **O. 136,** 155
Brigges, D. R. s. M. J. Pallansch
Brill, R., Wasserstoffbrücken i. d. Polyamiden. **T. 137,** 165
Brook, D. W. s. R. M. Barrer
Brown, J. C. s. G. G. Taylor
Bryant, G. M., Nylon-Fasern. **R. 137,** 62
Burley, W. und J. B. Speakman, Wolle, Plastizität. **R. 137,** 62
Buzágh, A. und E. Buzágh, Peptisation von Mischgelen. I. **O. 137,** 2
Buzágh, E. s. A. Buzágh

Cann, J. R., Unters. m. d. Ultrazentr. an Human-γ Globulinen. **R. 137,** 178
— Wirkg. d. Ionenstärke a. d. Verh. d. Human-γ-Globulins. **R. 137,** 178
Carlotta, E. L. und E. M. Hobein, Kautschuke, synthetische. **R. 137,** 59
Carman, P. C. u. Mitarb., Einschichtkapazitäten b. Mehrschichtadsorption. **R. 137,** 172
Charlesby, A., Polymere. **R. 137,** 61
Childers, C. M. s. F. T. Wall
Chinmagandam, B. R., Photosensibilisierung v. Polymerisationsreaktionen. **R. 137,** 174
Clemson, S. s. R. W. S. Hearle
Cornell, D. u. Mitarb., Strömung von Gasen d. feste poröse Massen. **R. 137,** 184
Corradini, P., Kristallisations- u. Orientierungsersch. a. versch. Polyäthylenen. **T. 137,** 164
Cortyl-Lacau, J., Hochpolymeren, Abbau von. **R. 137,** 59
Cox, W. L. u. a. s. J. R. Shelton
Craig, P. u. Mitarb., Ovalbumin-Goldchlorwasserstoffsäure-Reaktion. **R. 137,** 176
Crowell, A. A. u. Mitarb., Adsorption von Argon an Graphit. **R. 137,** 172

Davidson, M. J. G. u. a. s. J. S. Nettleton
Deeg, E., **Dk. 136,** 136, 141, 152
Dennison, R. W. s. J. B. Quig
Dervichian, D. G., **Dk. 136,** 45, 126, 135
—, M. Joly und R. S. Titchen, Struktur kolloider Lösung. **O. 136,** 6
Deuel, H., Organ. Derivate v. Tonmineralien. **R. 137,** 182
Diekman, R. u. Mitarb., Vorausbestimmg. d. Fließeigenschaften fluidisierter Körper. **R. 137,** 184
Dietzel, A. u. Mitarb., Zusammensetzung u. Transparenz v. Porzellan. **R. 137,** 181
Diskus, A., Euglenen halophile, vom Neusiedler See. **R. 137,** 64

Dlugosch, G. s. W. Smolarek
Dogan, M. Z. s. J. Glazer
Drawert, H., Allium cepa. Vitalfärbung. **R. 137,** 63
Drew, R. D. s. J. W. Payne
Düsing, W., Vakuumdichte Glas-Metall-Verschmelzungen. **R. 137,** 180
Dux, F. F. W., Stärke. **T. 137,** 50

Earland, C. u. Mitarb., Chlorierung v. Wolle. **R. 137,** 175
Eggenberger, D. N. s. A. Veis
Eisele, J., Redox-Potential-Messungen. **T. 137,** 49
Ekwall, P., Assoziationskolloide. **O. 136,** 37
— **Dk. 136,** 15, 16, 24
Ellis, S. C. u. Mitarb., Monoschichten von Collagen. **R. 137,** 172
Erbring, H., 16. Hauptvers. der Kolloid-G. **T. 136,** 1, **Dk. 136,** 3, 4, 5, 15, 24, 36, 141
— und W. Wulf, Papierchromatographische Vorgänge. **O. 136,** 158
— u. Mitarb., Modif. Trennverf. z. Best. v. Pflanzeninhaltsstoffen. **R. 137,** 183
Essner, E. S., Dottergranula, isolierte. **R. 137,** 63
Evans, R. C., Einführung i. d. Kristallchemie. **B. 137,** 168

Feitknecht, W., Hydroxyde und Hydroxydsalze, kolloiddisperse. **O. 136,** 52
—, **Dk. 136,** 24, 119
Fensom, D. S., Verwendung des Mooney-Plastometers. **R. 137,** 183
Ferry, J. D. s. S. Katz
Fisher, J. W., Polyaminotriazole. **T. 137,** 51
Flamm, P. F., Erzeugg. u. Eigensch. spinngef. Acetatfaser. **R. 137,** 175
Forsythe, W. L. s. R. Diekman
Foster, J. F. u. Mitarb., Ialbumin u. Rinderplasmaalbumin. **R. 137,** 177
Freytag, K., Laminum galeobdolon Crantz. **R. 137,** 64
Fuchs, O., Hochpolymere. **R. 137,** 61
Fuhrmann, W., Dehnungsmechanik von Haaren. **R. 137,** 174

Garrett, A. G. s. P. Craig
Gaufrès, R. u. a. s. J. Salvinien
Gertz, K. H. u. Mitarb., Diffusionskoeffizienten von H_2, O_2, N_2 und He in Wasser und Blutserum. **R. 137,** 179
Gessler, A. M., Butyl. **R. 137,** 59
Ghosh, B. N., Zeta-Potential. **R. 137,** 58
Ghosh, S. s. S. R. Gupta
Giger, G., Kautschuk, peptisierter. **R. 137,** 60
Glander, F. s. A. Hartmann
Glazer, J. u. Mitarb., Ionisierung d. Oberflächenfilme v. Proteinen. **R. 137,** 178
Godbole, N. N., Standard Analytical Methods for the examination of oils, fats, waxes and soaps. **B. 137,** 169
Goldmann, H. s. Th. Wielandt
Gordon, M. und J. S. Taylor, Kautschukhydrochlorierung. **R. 137,** 59
Gorter E., Heparin und Eiweiß. **O. 136,** 102
Gosting, L. J., Untersuchung d. Diffusion v. Mischg. gelöster Stoffe. **R. 137,** 169
Grabar, P., Immunoelektrophorese. **R. 137,** 179
Griswold, P. s. I. M. Klotz
Gross, B., Viskoelastizität. **B. 137,** 53
Gruen, D. M. s. I. M. Klotz
Gucht, W., **Dk. 136,** 136
Gude, **Dk. 136,** 136
Guinand, S., exper. Untersuchg. makromolek. Lösg. m. Hilfe der Lichtstreuung. **R. 137,** 169
Gupta, S. L., Dropping Mercury Electrode Capacity (Quecksilber-Tropf-Elektrode). **O. 137,** 86
Gupta, S. R. und S. Ghosh, Eisenoxyd, hydratisiertes. **O. 137,** 24
— Eisenoxyd, hydratisiertes. **O. 137,** 26
Gurd, F. R. N. u. Mitarb., Serum- und Plasmaproteine XXXIX. **R. 137,** 176
Gutfreund, K. s. S. Katz

Haase, G. s. W. Weigelt
Happe, W., Wasserstoffbrücken bei textilchemischen Vorgängen. **T. 137,** 49
Harfenist, E. J., Aminosäurezusammensetzg. d. Insuline. **R. 137,** 177
Harris, J. C., Waschvermögen. **B. 137,** 55
Hartmann, A. u. F. Glander, Polyvinylchlorid, Geliervorgang. **O. 137,** 79
Hartmuth, L., Dielektrische Eigensch. biol. Substanzen. **R. 137,** 176
Hartwig, M. s. H. P. Missmahl
Hearle, J. W. S. u. Mitarb., Kapazität, Dielektrizitätskonstante u. Verlustfaktor v. Faser-Anordnungen. **R. 137,** 175
Heckmann, K., Seifen. **O. 136,** 67
Hegar, H. J. u. a. s. A. R. Urquhart
Helferich, Hauptverslg. d. Koll. Ges. **Dk. 136,** 45
Heller, S., Filme, monomolekulare. **O. 136,** 120
Hellmann, H. u. Mitarb., Prinzip u. Bedeutg. d. papierchrom. Methode. **R. 137,** 171
Henglein, F. H., Azetate des Formaldehyds. **T. 137,** 165
Hermans, P. H., Struktur der Zellulose. **T. 137,** 165
Hess, K., **Dk. 136,** 24
— Weizenkorn u. Mehl. **O. 136,** 84
— Kunststoff- und Zellulosefasern. **R. 137,** 58
Heumann, Th. und A. Kottmann, Substitutionsmischkristalle. **R. 137,** 57
Heyn, A. N. J., Fasermikroskopie. **B. 137,** 54
Hill, R., Fasern aus synthetischen Polymeren. **B. 137,** 168
Himlbauer, K., Euglenaceen. **R. 137,** 63
Hobbs, K. C. s. W. R. Kerr
Hobein, E. M. s. E. L. Carlotta
Hoberg, H., Molekulargewichtsbestimmg. durch radioaktive Indizierung an Polyestern. **T. 137,** 166
Höchtlen, A., Textilveredlung, synthetische Makromoleküle. **T. 137,** 48
Hoffmann, E. G., Molekulargewichtsbest. durch radioaktive Indizierung an Polyestern. **T. 137,** 166
Holzapfel, L., Siliconen, Sauerstoff und Schallpolymerisation. **R. 137,** 61
Hopff, H., polymeranaloge Umsetzungen an Polyamiden. **T. 137,** 165
Horovic, A. u. Mitarb., Thixotropie d. Merkurisulfosalizylsäure. **R. 137,** 172
— u. Mitarb., Zelluloseäther. **R. 137,** 173
Horsley, R. A. s. J. Jack
Hoskin, N. E., Doppelschicht, Lösung der Poisson-Bolzmannschen Gleichung. **R. 137,** 58
vom Hove, H., Herstellg. v. dünnen Filmen f. Rö.- u. URS. **R. 137,** 174

Howitt, F. O. s. A. R. Urquhart
Husemann, E., Fermente. **T. 137,** 164

Iha, S. D., Viscous flow in supersaturated solutions. **W. K. 137,** 162
— Crystallisation and conversion of thin films. **W. K. 137,** 163
Illingworth, J. W., Kunstfasern. **R. 137,** 61
Imhof, A., Temperaturbeständigk. elektr. Isolierstoffe. **R. 137,** 182

Jack, J. und R. A. Horsley, Saran-Einzelfäden. **T. 137,** 52
Jäckel, K., Kaltverstreckung von Hochpolymeren. **O. 137,** 130
— Staudinger-Kolloquium. **T. 137,** 164
Jacobi, **Dk. 136,** 52
Jäger, R., **Dk. 136,** 23, 24, 98
Janson, A., Rongalit, Beständigkeit. **T. 137,** 49
Jeannes, A., C. A. Wilham u. a., Dextran. **R. 137,** 58
Jebsen-Marwedel, H., Flüssigkeitspaare. **O. 137,** 118
Jenckel, E., **Dk. 136,** 135, 152
— Hochpolymere. **O. 136,** 142
— Kunstfstoffe. **R. 137,** 61
— Allgem. Kriterium d. Güte v. Lösungsmitteln. **T. 137,** 167
Joly, M. s. D. Bourgoin
— u. a. s. D. G. Dervichian
Jones, R. W. u. a. s. A. Jeannes
Jordan, J. W. und F. J. Williams, Bentonite. **O. 137,** 40

Kahlweit, M., Grenzflächenspannung. **T. 137,** 166
Kallee, E. s. G. Seybold
Karlson, P. s. H. Hellmann
Karšulin, M. u. Mitarb., Bestimmg. d. Hydrargillitgehaltes i. Bauxiten. **R. 137,** 170
— Genesis der Alumo-Silikate i. Bauxiten. **R. 137,** 170
Katz, D. L. s. D. Cornell
Katz, S. u. Mitarb., Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin X. **R. 137,** 179
Kautsky, H. und H. Kautsky jun., Svedbergsche Kolloid-Zerstäubungsmethode. **R. 137,** 57
Kautsky, H. jun. s. H. Kautsky
Keane, J. F. s. B. J. Luyet
Kern, W., Viskosität v. Lösg. starrer Stäbchenmoleküle. **T. 137,** 165
— s. Th. Wielandt
Kerr, W. R. und K. C. Hobbs, Stärke. **R. 137,** 58
King, N., Theorie der Butterung. **R. 137,** 180
Kirkwood, J. G. s. S. N. Timasheff
Klein, E., photogr. Emulsionen und Korngröße. **T. 137,** 166
Kling, W., Waschvorgang, Veredlungsvorgänge in wäßrigen Flotten. **T. 137,** 49
Klingenberg, H. G. u. Mitarb., Eiweißkomponenten in Fibrinogen. **R. 137,** 179
Klotz, I. M. u. Mitarb., Ultrarotspektren v. ein. Proteinen. **R. 137,** 176
— u. Mitarb., Moleküle u. Proteine. **R. 137,** 179
Knappe, W., Diffusion von Weichmachern. **R. 137,** 174
Koch, E. s. J. Stauff
Koch, O., Farbstoffe, Aufziehgrade, Naßechtheiten. Egalisierung und Lichtechtheiten. **T. 137,** 49
Koch, P. A. u. Mitarb., Glasfäden-Untersuchungen XIII u. XIV. **R. 137,** 181
Koller, J. P., Diffusion der Phenylessigsäure. **R. 137,** 170
Kolthoff, I. M., Alterung von Silberbromid. **R. 137,** 173
— u. Mitarb., Irreversible Flockung v. koll. Silberbromid. **R. 137,** 173
König, P. u. Mitarb., Erz. v. Graphitsphärolithen i. Gußeisen. **R. 137,** 182
Kortsch, W., Polyäthylen-Isolationshüllen. **O. 137,** 74
Kottmann, A. s. Th. Heumann
Kramer, B., Diffusionsvorgänge beim Färben. **T. 137,** 50
Krässig, H., Zellulosechemie. **T. 137,** 165
Kratky, O., Seide. **T. 137,** 49
Kratohvil, J. s. V. B. Vouk
Kraus, W., Langwellige Absorption polarisierter Polyene. **T. 137,** 166
Krleža, F. u. Mitarb., Hydrolyse des Harnstoffs. **R. 137,** 170
Krüger, F. s. K. E. Wohlfarth-Bottermann
Kruse, J., Ruß-Kautschuk-Mischungen. **T. 136,** 4
Kuhn, A., Kolloidchemisches Taschenbuch. **B. 137,** 52

Labruyère, B. s. S. A. Sluyterman
Lahodny, A. s. M. Karšulin
Lane, E. V., Wickham, Sir Henry. **R. 137,** 56
Lange, H., **Dk. 136,** 3
— Grenzflächenaktivität, Kinetik. **O. 136,** 136
László, Z., Elektroosmose. **O. 137,** 34
Lechthaler, C. H. s. J. W. Payne
Leja, L. s. H. Schulman
Lenk, I., Spirogyra, Plasmapermeabilität. **R. 137,** 63
Lenné, H. U., Polysobutylen-Struktur. **O. 137,** 65
— Polycaprolactamfolie, mehrfach umgereckt. **O. 137,** 71
Lenormant, H., Struktur gelöster Proteine. **R. 137,** 179
Lesarve, J., Thermoplastische Stoffe. **R. 137,** 61
Leube, I. u. Mitarb., Molekulargewichtsbestimmung v. Peptiden d. UVS. **R. 137,** 183
Lindberg, J., Last-Dehnungs-Kurve. **R. 137,** 62
Lindemann, E., α-, β-, Maceransamylase, Phosphorylase. **T. 137,** 50
Lintner, K. u. Mitarb., Kaltelektronenemission met. Oberflächen. **R. 137,** 182
Loasby, G. u. a. s. A. R. Urquhart
Loeschke, H. H. s. K. H. Gertz
Loudenslager, O. W., Klebemittel, metallbindende. **R. 137,** 59
Löwenfeld, R., Polyamid- und Acetatseide. **T. 137,** 49
Lurie, K. R., **Dk. 136,** 119
Luyet, B. J. und J. F. Keane, Gefrierschäden. **R. 137,** 63

Madeley, J. D. s. K. S. W. Sing
Mader, H., Korkmembranen. **R. 137,** 64
Mahl, H. s. K. Hess
Maier, W., Dielektrische Anisotropie. **T. 137,** 167
Manegold, E., **Dk. 136,** 52
Mann, J. und H. J. Marrinan, Zellulose, Wasserstoffbrückenbindung. **T. 137,** 52

Marič ić, S. u. Mitarb., Vorbedingungen d. Bauxitabscheidung. **R. 137,** 184
Marinecek, B. s. P. König
Marrinan, H. J. s. J. Mann
Marshall, I. und A. B. Thompson, Terylen, Kaltverstrecken. **T. 137,** 51
Martin, A. J. P., Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie. **O. 136,** 5
Matheka, H. D. s. Th. Wielandt
Matijević, E., **Dk. 136,** 16, 66
— und B. Težak, Silberphosphat-Sole in statu nascendi. **O. 136,** 74
— u. Mitarb., Koagulationserscheing. d. Natriumpyrophosphats. **R. 137,** 172
Matthes, A., ε-Caprolactampolymerisation. **T. 137,** 165
Matthias, W., Eine neue Form der Streifen-Papierchromatographie. **R. 137,** 183
Mazia, D. s. D. M. Prescott
McCheary, M. R., Zellulosefasern. **R. 137,** 62
Meacock, Nylon, Herstellung von Fasern. **T. 137,** 51
Meggy, A. B., Amidbindung. **T. 137,** 51
Melville, H. W. s. P. R. Chinmagandam
Meskat, W., **Dk. 136,** 16, 36, 45, 136, 141, 152
Meyer-Möllenhoff, A., kieselsäurehaltige Füllstoffe im Vergleich zu Kaolinen und Kreiden. **R. 137,** 181
Meyerhoff, G., Molekulargewichtsbest. hochpolym. Substanzen. **T. 137,** 165
Mihalič, M. s. S. Maričić
Mirnik, M. u. Mitarb., Adsorption konstituierender Ionen. **R. 137,** 173
Misra, J. s. A. N. Bose
Missmahl, H.-P. u. Mitarb., Polarisationsoptische Untersuchungen. **R. 137,** 174
Molé-Bajer, J. s. A. Bajer
Montgomery, D. J. s. E. T. L. Voong
Moreau, J. u. a. s. J. Salvinien
Morgan, L. B., Polymeren, faserbildende. **T. 137,** 51
Morton, T. H., Synthetische Fasern. **T. 137,** 52
Müller, E., Elektrochemisches Praktikum. **B. 137,** 55
Müller, F. H., Filme, monomolekulare, hochpolymere Substanzen. **T. 136,** 4
— Oberflächenfilme, hochpolymere Substanzen. **O. 136,** 127
— **Dk. 136.** 15, 16, 52, 152
Müller, J., Polyacrylnitrilgewebe. **T. 137,** 49
Müller, R., **Dk. 136,** 24, 45
Münster, A. und W. Ruppert, Titanverbindungen, Oberflächenschichten aus. **R. 137,** 57
— und K. Sagel, Titannitrid und Titancarbid, Oberflächenschichten. **R. 137,** 57
Murray jr., G. R. s. F. R. N. Gurd

Naismith, W. E. F., Erdnußprotein, chemische Denaturierung. **T. 137,** 51
Natta, G., Kristallisations- u. Orientierungsersch. a. versch. Polyäthylenen. **T. 137,** 164
Nettleton, J. S., M. J. G. Davidson und H. L. Williams, Apparaturen, Reinigung. **R. 137,** 60
Neufang, K., Redoxpotential. **T. 137,** 49
Nylén, P. und N. Wigren, Stöchiometrie. **B. 137,** 56

Oberst, H., Akustik und Kunststoffe. **R. 137,** 184
Oel, H. J., Elektrokapillarität unpolarisierter Quecksilberelektroden. **T. 137,** 167

Padurow, N. N. s. A. Dietzel
Pankhurst, K. G. A. s. S. C. Ellis
Pallansch, M. J. u. Mitarb., Dodecylsulfat u. Rinderserumalbumin. **R. 137,** 177
Patt, P. s. H. Erbring
Pavlović, D. s. A. Horovic
Payne, J. W. u. Mitarb., Gegenstromheizung u. Kühlung. **R. 137,** 184
Pentoney, R. E., Tangentiale und radiale Schrumpfung. **R. 137,** 174
Peterlin, F., Lösungsmitteleinfluß a. d. opt. Anisotropie v. Kettenmolekülen. **T. 137,** 164
Peterson, E. A. s. H. A. Sober
Pfeiffer, H. H., Protoplasma, Rheo-Dichroismus. **O. 136,** 156
Pickroth, G. u. Mitarb., Ultraschallvernebelung **R. 137,** 183
Prescott, D. M. und D. Mazia, Amoeba proteus. Permeabilität kernhaltiger, entkernter Fragmente. **R. 137,** 63
Pucar, Z., Papierelektrophorese in feuchter Kammer. **R. 137,** 184
Pullman, B. und A., Elektronentheorien. **B. 137,** 55
Pummerer, R., Textilfasern, Filme und Folien. **B. 137,** 53

Quig, J. B. u. Mitarb., Kompl. Verh. v. natürl. und synth. Fasern. **R. 137,** 175
Quincke, J. E., Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Glasschmelzen. **R. 137,** 180

Raal, F. A. s. P. C. Carman
Raine, H. C., Polyäthylen. **R. 137,** 60
Rånby, B. G., Struktur der Zellulose. **T. 137,** 165
Rath, H., Rongalitätzen, Faserschädigung. **T. 137,** 49
Raven, D. J. s. C. Earland
Rehage, G., allgem. Kriterium d. Güte v. Lösungsmitteln. **T. 137,** 167
Restle, H., Peptide. **T. 137,** 164
— s. I. Leube und U. Schiedt
Riediger, B., Berechnung v. Fraktionierkolonnen. **R. 137,** 183
Rist, C. E. u. a. s. A. Jeannes
Ruhenstroth-Bauer, G. u. G. Schumacher, Erythrocytenmembran. **R. 137,** 64
Ruppert, W. s. A. Münster

Sachs, G., **Dk. 136,** 119
Sachtler, W. M. H., Wasserstoff, Adsorptionswärme an Platin. **R. 137,** 57
Sadron, Ch., Lichtstreuung i. Makromolekülen. **T. 137,** 164
Sacchtling, Hj., Die Herkunft d. Kunststoffe. **B. 137,** 169
— u. a. s. E. Barth
Sagel, K. s. A. Münster
Saguchi, S., Protoplasma. **R. 137,** 64
Saito, S., Netzmittel, synthetische Polymere. **O. 137,** 93, 98
Salmang, H., Gießschlicker, keramischer. **R. 137,** 64
Salvinien, J., J. Moreau und R. Gaufrès, Diffusionskoeffizienten zweier unter Niederschlagsbildung miteinander reagierender Stoffe. **R. 137,** 56
Samec, M., Stärke. **T. 137,** 50

Satlow, G. s. P. A. Koch
Saunders, W. M. s. J. W. Williams
Schaaffs, W., Kristallisation, rhythmische. **O. 137,** 12
— Rhythmische Kristallisationen, rhythmische chemische Reaktionen. **O. 137,** 121
Schiedt, U. u. Mitarb., Bestimmung d. Kettenlänge v. Peptiden. **R. 137,** 183
Schauenstein, E. s. H. G. Klingenberg
Schilpin, G., Ferroxcube und Ferroxdure. **R. 137,** 181
Schindewolf, U., Anisotropie d. Leitfähigkeit strömender Polyelektrolytlösungen. **T. 137,** 167
Schlögl, R., Diffusionspotential und Ionentransport. **T. 137,** 167
Schmid, E. s. K. Lintner
Schober, **Dk. 136,** 16, 66
Schramm, G., Peptide. **T. 137,** 164
Schuhmacher, G. s. G. Ruhenstroth-Bauer
Schuit, G. C. A. und N. H. de Boer, Wasserstoff, Adsorptionswärmen. **R. 137,** 57
Schuller, H., Polyamidfilme, monomolekulare. **O. 136,** 134
Schulman, J. H., **Dk. 136,** 126, 135
— und L. Leja, Grenzfläche fest/flüssig, molekulare Wechselwirkungen **O. 136,** 107
Schultze, E. s. Th. Wielandt
Schulz, G. V., Molekulargewichtsverteilg. b. versch. nat. Zellulosearten. **T. 137,** 165
— endliches Geschwindigkeitsgefälle. **T. 137,** 165
Schumacher, G. s. G. Ruhenstroth-Bauer
Schunck, H., Physikalische Chemie, thermodynamische Grundlagen. **B. 137,** 55
Schupp, K., Textilchemiker und Coloristen. **T. 137,** 48
Schurz, J., Viskosität, spezifische. **O. 137,** 103
Schwerdfeger, R., Modif. eindimens. Papierchromatographie. **R. 137,** 183
Seybold, G. und E. Kallee, Mitochondrien. **R. 137,** 63
Shelton, J. R., F. J. Wherly und W. L. Cox, Kautschuk, Oxydationsgeschwindigkeit. **R. 137,** 60
Shulman, S. s. S. Katz
Signer, R., Thymonukleinsäure. **T. 137,** 164
Sing, K. S. W. und J. D. Madeley, Silikat-Gelen, Beschaffenheit der Oberflächen von. **R. 137,** 57
Sippel, A., Synthetic Fibres, (synthetische Fasern). **T. 137,** 51
Sluyterman, S. A. u. Mitarb., Reaktionen v. Polypeptidestern i. fest. Zust. **R. 137,** 171
— u. Mitarb., Nebenreaktionen b. d. Polymerisation v. Aminosäure-N-Carbonsäureanhydriden. **R. 137,** 171
Smolarek, W. u. Mitarb., papierelektrophoretische Trennung. **R. 137,** 183
Sober, H. A. u. Mitarb., Chromatographie v. Proteinen an Cellulose-Ionenaust. **R. 137,** 171
Solé, A., Kristallisationen, rhythmische. **O. 137,** 15
Sönsken, H. L., Kunststoffrohstoff-Erzeugung. **R. 137,** 60
Sorge, G. s. K. Ueberreiter
Spandau, H. und U. E. Zapp, Membranfilter, Hohlraumsysteme. **O. 137,** 29
Speakman, J. B. s. R. W. Burley
Spitzenberg, F. s. G. Pickroth
Squire, P. G. s. J. W. Williams
Stauff, J., 53. Hauptversammlg. Bunsen-Gesellschaft. **T. 137,** 166
— u. Mitarb., Einfl. d. Lichtes a. d. Lösungszustand v. Salvarsan-Lösungen. **R. 137,** 180
Stauffer, R. D. s. F. Bischoff
Steinhardt, J. s. E. M. Zaiser
Stevels, J. M., Dielekr. Verluste d. Glases. **R. 137,** 180
Stirnemann, E., Polymethacrylester. **T. 137,** 164
Strehlow, H., Grenzflächenspannung. **T. 137,** 166
— Elektrokapillarität unpolaris. Quecksilberelektroden, **T. 137,** 167
Stuart, H. A., Hochpolymere, Physik. **B. 137,** 52
Svetel, D. s. A. Horovic

Takada, H., Hefezellen. **R. 137,** 63
Taylor, G. G. undJ. C. Brow, Textilien, Färbung und Fertigstellung. **R. 137,** 62
Taylor, J. S. s. M. Gordon
Van den Tempel, **Dk. 136,** 52
Težak, B. s. E. Matijević
— s. F. Krleža und V. B. Vouk
— s. M. Mirnik
Thiele, H., Mizellar-Strukturen. **O. 136,** 80
Thilo, E., Einführung i. d. Kristallchemie. **B. 137,** 168
Thompson, A. B. s. I. Marshall
Timasheff, S. N. u. Mitarb., Elektrophoresekonvenktion v. Insulin-Protamin-Komplexen. **R. 137,** 178
Tiselius, A., Zonenelektrophorese. **R. 137,** 179
Titchen, R. S. u. a. s. D. G. Dervichian
Tonnelat, J., exper. Untersuchg. makromolek. Lösg. m. Hilfe d. Lichtstreuung. **R. 137,** 169
Trommsdorf, E., Perlpolymerisation. **T. 137,** 165
Tsuchiya, H. M. u. a. s. A. Jeannes

Ueberreiter, K. und G. Sorge, Styrol, sensibilisierte Photopolymerisation. **R. 137,** 60
Uhlein, E. s. J. Stauff
Ulmann, M., Stärke, Strukturelemente. **T. 137,** 50
— Stärketagung. **T. 137,** 50
Ulrich, H., Quellungsverhalten v. Holz. **R. 137,** 171
Umrath, K., Nitella mucronata und Nitella opaca. **R. 137,** 64
Umstätter, H., **Dk. 136,** 141
Urquhart, A. R., Zelluloseacetat. **T. 137,** 52
— H. J. Hegar, u. G. Loasby, Kunstfasern. **B. 137,** 54
— und F. O. Howitt, Textilfasern. **B. 137,** 54

Veenendaal, H. J. s. S. A. Sluyterman
Veis, A. u. Mitarb., Lichtstreuung in Lösungen. **R. 137,** 174
Verwey, J. J. W., Lyophobe Kolloidsysteme. **O. 136,** 46
— **Dk. 136,** 119
Vickerstaff, Th., Färben hydrophober Fasern. **T. 137,** 49
Vogel, A., Zur Feinstruktur v. Ramie. **R. 137,** 175
Vollmer, W., Transport v. Gasen u. Dämpfen i. Papier. **R. 137,** 175
Voong, E. T, L. und D. J. Montgomery, Faser-Querschnittfläche, Steifheit und Ungleichmäßigkeit. **R. 137,** 62
Vouk, V. B. u. Mitarb., Die Löslichkeit des Silerbromids. **R. 137,** 170

Wall, F. T. und C. W. Childers, Diffusionskoeffizienten von Polymeren. **R. 137,** 56

Washburn, R. E., Diffusion d. Phenylessigsäure. **R. 137,** 170
Wegener, H., Stärke. **T. 137,** 50
v. Wehrenalp, u. a. s. E. Barth
Weigelt, W. u. Mitarb., elektr. Widerst. v. hochvakuumgesint. Magnesiumoxyd. **R. 137,** 181
Weitzel, G., Filmeigenschaften, langkettige Verbindungen. **O. 136,** 124
— **Dk. 136,** 24
Weltzien, W., Die fraktionierte Fällung v. Polyamiden. **T. 137,** 168
Wherly, F. J. u. a. s. J. R. Shelton
Wiedemann, M. s. I. Leube
Wiegel. **Dk. 136,** 15, 16
Wielandt, Th. u. Mitarb., Fraktionierung v. Proteingemischen. **R. 137,** 178
Wigren, N. s. P. Nylén
Wilham, C. A. u. a. s. A. Jeannes
Williams, F. J. s. J. W. Jordan
Williams, J. W. u. Mitarb., Grenzschichtverbreiterung bei Sedimentationsgeschwindigkeitsuntersuchungen. **R. 137,** 170
Williams, H. s. P. Craig
Williams, H. L. u. a. s. J. S. Nettleton
Wippler, C., Lichtstreuung in Makromolekülen. **T. 137,** 164
Wohlfarth-Bottermann, K. E. und F. Krüger, Heliozoen. **R. 137,** 63
Wolff, G. s. M. Becker
Wolstenholme, H., Chem. Sturktur der Proteine. **B. 137,** 168
Wright, M. L., Reaktion v. Ionen m. Keratin. **R. 137,** 175
Wulf, W. s. H. Erbring

Yang, J. T. s. J. F. Foster
Young, D. M. s. A. A. Crowell
— u. Mitarb., Adsorption von n-Heptan an Festkörpern b. niedr. Dr. **R. 137,** 172

Zaiser, E. M. u. Mitarb., Spezifische Wirkg. d. Formiations. **R. 137,** 177

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 136 und 137 (1954)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P. B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**136** oder **137**) an, die zweite die Seitenzahl

Acetatfaser, Flamm. **R. 137,** 175
Adsorption; Mirnik u. Težak. **R. 137,** 173
- - v. Gasen, v. Antropoff. **O. 137,** 105, 108
Adsorptionswärme v. Wasserstoff an Platin, Sachtler. **R. 137,** 57
Adsorptionswärmen, Wasserstoff an Ni-SiO_2-Katalysatoren, Schuit. **R. 137,** 57
Akustik und Kunststoffe, Oberst. **R. 137,** 184
Allium cepa, Vitalfärbung, Drawert. **R. 137,** 63
Alumo-Silikat in Bauxit, Karšulin. **R. 137,** 170
Alterung und Kopraecipitation, Kolthoff u. Bowers. **R. 137,** 173
Amidbindung, freie Energie, Meggy. **T. 137,** 51
Amoeba proteus, Permeabilität, Prescott u. Mazia. **R. 137,** 63
Apparaturen, Reinigung, Nettleton, Davidson u. a. **R. 137,** 60
Assoziationskolloide, Ekwall. **O. 136,** 37
As_2S_3-Sol, Bestimmg. d. wahren Zeta-Potentials, Ghosh. **R. 137,** 58
Azoxyphenoläther, Anisotropie, Maier. **T. 137,** 167

Bauxit, Karšulin u. Lahodny. **R. 137,** 170
Bauxitabscheidung, Maričič u. Mihalič. **R. 137,** 184
Bentonite, organophile, III, inhärente Eigenschaften, Jordan u. Williams. **O. 137,** 40
Buchensulfitzellstoffe, Alkalizellulosen aus, Bandel. **R. 137,** 173
Butterung, King. **R. 137,** 180
Butyl, die Verstärkung, Gessler. **R. 137,** 59

Caprolactampolymerisation, Matthes. **T. 137,** 165
Chemie. **B. 137,** 169
Chemische Betrachtung bei Fasern, Hill. **T. 137,** 51
Chemische Textilfasern, Filme u. Folien, Pummerer. **B. 137,** 53
Collagen, Monoschichten von, Ellis u. Pankhurst. **R. 137,** 172
Chinit, Batzer. **T. 137,** 165

Dextran, Isomaltose u. Isomaltotriose, Jeannes, Wilham u. a. **R. 137,** 58
Dielektrische Eigenschaften biolog. Substanzen, Hartmuth. **R. 137,** 176
Diffusion, Barrer u. Brook. **R. 137,** 171
— von Weichmachern, Knappe. **R. 137,** 174
Diffusionskoeffizient, Messg. v. Polymeren, Well u. Childers. **R. 137,** 56
— theoret. u. experimentelle Bestimmg. d. Verhältnisses, Salvinien, Moreau u. Gaufrès. **R. 137,** 56
Diffusionskoeffizienten, Gertz und Loeschke. **R. 137,** 179
Diffusionsmethode, Akeley u. Gosting. **R. 137,** 169
Diffusionsvorgänge in Substitutionsmischkristallen, Heumann u. Kottmann. **R. 137,** 57
— beim Färben, Kramer. **T. 137,** 50
Dodecylsulfat u. Rinderserumalbumin, Pallansch u. Briggs. **R. 137,** 177

Doppelschicht, Lösg. d. Poisson-Boltzmannschen Gleichung f. d. Potentialverteilg., Hoskin. **R. 137,** 58
Dottergranula, der Zusammenbruch, Essner. **R. 137,** 63
Druckpasten, Beständigkeit v. Rongalit, Janson. **T. 137,** 49

Eialbumin u. Rinderplasmaalbumin, Foster u. Yang. **R. 137,** 177
Eisenoxyd, hydratisiert, Gupta u. Ghosh. **O. 137,** 26
Eisenoxydsol, hydratisiert, Gupta u. Ghosh. **O. 137,** 24
Eisenrost, Ackermann. **O. 137,** 20
Eiweißkomponenten in Fibrinogen, Klingenberg u. Schaustein. **R. 137,** 179
Elektrochemisches Praktikum, Müller. **B. 137,** 55
Elektrokeramik, Schilpin. **R. 137,** 181
Elektronentheorien, Pullman. **B. 137,** 55
Elektroosmose, László. **O. 137,** 34
Erdnußprotein, chem. Denaturierg., Naismith. **T. 137,** 51
Erdölchemie, Sönksen. **R. 137,** 60
Erythrocytenmembran, Einwirkung verschied. Wasserstoff- u. Kohlensäureionenkonzentrationen, Ruhenstroth-Bauer u. Schuhmacher. **R. 137,** 64
Euglenaceen, Trachelomonas, Hilmbauer. **R. 137,** 63
Euglenen vom Neusiedler See, halophile, Diskus. **R. 137,** 64

Färben, Diffusionsvorgänge, Kramer. **T. 137,** 50
— hydrophober Fasern, Vickerstaff. **T. 137,** 49
Farbstoffe, Remissionskurven, Koch. **T. 137,** 49
Färbung v. Zellulosefasern, McCheary. **R. 137,** 62
Faser-Anordnungen, Kapazität, Dielektrizitätskonstante u. Verlustfaktor, Hearle u. Clemson. **R. 137,** 175
Fasern, komplementäres Verhalten von, Quig u. Dennison. **R. 137,** 175
— aus Nylon, Kondensationsprodukt aus Sebacinsäure u. Hexamethylendiamin u. aus Perlon, Meacock. **T. 137,** 51
Faserbildende Polymere, Kristallisationserscheinungen, Morgan. **T. 137,** 51
Fasermikroskopie, Heyn. **B. 137,** 54
Faser-Querschnittsfläche, experiment. Studium d. Steifheit u. Ungleichmäßigkt., Voong u. Montgomery. **R. 137,** 62
Fermente, Husemann. **T. 137,** 164
Festkörpern, Fließeigenschaften von, Dieckman u. Forsythe. **R. 137,** 184
Fibrinogen, Lichtstreuung. **R. 137,** 179
Filme, monomolekulare —, Heller. **O. 136,** 120
— u. Folien, chem. Textilfasern, Pummerer. **B. 137,** 53
Filmeigenschaften, langkettige Verbindungen, Weitz. **O. 136,** 124
Flüssigkeitspaare, Jebsen-Marwedel. **O. 137,** 118
Formaldehyd, Henglein. **T. 137,** 165
Formiation, Zaiser u. Steinhardt. **R. 137,** 177
Fraktionierkolonnen, Riediger. **R. 137,** 183

Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie, Martin. **O. 136,** 5
Gase u. Dämpfe, Vollmer. **R. 137,** 175
Gasen, Strömung von, Cornell u. Katz. **R. 137,** 184
Gefrierschäden, Luyet u. Keane. **R. 137,** 63
Gegenstromheizung, Payne u. a., **R. 137,** 184
Gelbildung, Mechanismus, Bourgoin u. Joly. **O. 136,** 25
Geschwindigkeitsgefälle, Schulz. **T. 137,** 165
Gieß-Schlicker, keramische, Salmang. **R. 137,** 64
Glas, Stevels. **R. 137,** 180
Glasfäden-Untersuchungen, Koch u. Bobeth. **R. 137,** 181
— Koch u. Satlow. **R. 137,** 181
Glasoberflächen, Boettcher. **R. 137,** 181
Graphit, Adsorption von Argon, Crowell u. Young. **R. 137,** 172
Graphitsphärolithe, König u. Marincek. **R. 137,** 182
Grenzfläche, Fest-Flüssig, molekulare Wechselwirkg., Schulman. **O. 136,** 107
Grenzflächenaktivität, Kinetik, Lange. **O. 136,** 136
Grenzflächenspannung, Kahlweit und Strehlow. **T. 137,** 166
Grenzschichtverbreiterung bei Sedimentationsgeschwindigkeitsuntersuchungen. I. Serumglobuline, Williams, Baldwin u. a. **R. 137,** 170
GR-S-Oxydation in Lösung, Abbau v. Hochpolymeren, Cortyl-Lacau. **R. 137,** 59

Harnstoffes, Hydrolyse des, Křeza u. Težak, **R. 137,** 170
Hefezellen, protoplastisch, Takada. **R. 137,** 63
Heliozoen, Feinstruktur d. Axopodien, Wohlfarth-Bottermann u. Krüger. **R. 137,** 63
Heparin und Eiweiß, Gorter. **O. 136,** 102
— Fuchs. **R. 137,** 61
— Abbau, Cortyl-Lacau. **R. 137,** 59
— Physik, Stuart. **B. 137,** 52
— Schwingungsdämpfung, Jenčkel. **O. 136,** 142
Hochpolymere, Fensom. **R. 137,** 183
Hochpolymeren, Kaltverstreckung der, Jäckel. **O. 137,** 130
Hydroxyde u. Hydroxysalze, kolloiddisperse . Feitknecht. **O. 136,** 52

Kaltelektronenmission, Lintner und Schmid. **R. 137,** 182
Kaltverstrecken v. Terylen, Marshall und Thompson. **T. 137,** 51
Kaolinen und Kreiden, Füllstoffe, Meyer-Möllenhoff. **R. 137,** 181
Kautschuk, Oxydationsgeschwindigkeit, Shelton, Wherley u. a. **R. 137,** 60
— peptisiert, Giger. **R. 137,** 60
— synth., Carlotta u. Hobein. **R. 137,** 59
Kautschukhydrochlorierung, Gordon u. Taylor. **R. 137,** 59
Keratin, Wright. **R. 137,** 175
Kettenmoleküle, Lösungsmitteleinfluß auf Anisotropie, Peterlin. **T. 137,** 164
Kinetik d. Grenzflächenaktivität, Lange. **O. 136,** 136

Klebemittel, metallbindende, Loudenslager. **R. 137,** 59
Koagulationserscheinungen, Matijević u. Te ak. **R. 137,** 172
Kolloidchemisches Taschenbuch, Kuhn. **B. 137,** 52
Korkmembranen, Mader. **R. 137,** 64
Korngröße, Emulsionen, Klein. **T. 137,** 166
Kristallchemie, Evans. **B. 137,** 168
Kristallisation, rhythmische, Schaaffs. **O. 137,** 12
—, Solé. **O. 137,** 15
Kunstfaser für die Kautschukindustrie, Illingworth. **R. 137,** 61
Kunstfasern, Urquhart, Hegar u. Loasby. **B. 137,** 54
Kunststoffe, Barth, v. Wehrenalp und Saechtling. **B. 137,** 53
— Jenckel. **R. 137,** 61
— Saechtling. **B. 137,** 169
Kunststoff- und Zellulosefasern, elektronenoptischer Nachweis, Hess u. Mahl. **R. 137,** 58
Kunststoffrohstoff-Erzeugung, Sönksen. **R. 137,** 60

Lamium galeobdolon Crantz, Deckhaare, Freytag. **R. 137,** 64
Last-Dehnungs-Kurve, Beziehung zw. d. verschied. Parametern, Lindberg. **R. 137,** 62
Lichtstreuung, Guinand u. Tonnelat. **R. 137,** 169
— Sadron, Wippler u. Benoit. **T. 137,** 164
Löslichkeit v. Hochpolymeren, Fuchs. **R. 137,** 61
Lösungsmittel, Rehage u. Jenckel. **T. 137,** 167
Lyophobe Kolloidsysteme, Verwey. **O. 136,** 46

α-β-Maceransamylase u. Phosphorylase, Substratspezifität von Alpha-, Beta-, —, Lindemann. **T. 137,** 50
Magnesiumoxyd, Weigelt u. Haase. **R. 137,** 181
Mehrschichtadsorption, Einschichtkapazitäten bei, Carman u. Raal. **R. 137,** 172
Membranen, Diffusionspotential u. Ionentransport, Schlögl. **T. 137,** 167
Membranfilter, Filtrationsmechanismus der —, Beutelspacher. **O. 137,** 32
— Hohlraumsysteme, Spandau u. Zapp. **O. 137,** 29
Merkurisulfosalizylsäure, Thixotropie, Horovic u. Svetel. **R. 137,** 172
Metalloberflächen, Becker u. Wolff. **R. 137,** 183
Mikrophotographie, Bode. **R. 137,** 183
Mikroskop. Formen d. Eisenrostes, Ackermann. **O. 137,** 20
Mitochondrien, Seybold u. Kallee. **R. 137,** 63
Mitosen, Bajer u. Mole-Bajer. **R. 137,** 176
Mitosespindel, Bajer u. Mole-Bajer. **R. 137,** 175
Mizellare Strukturen, Thiele. **O. 136,** 80
Molekulargewichtsbestimmung, Leube, Restle u. Wiedemann. **R. 137,** 183 **137,** 165
Molekülspektren, Bak. **B. 137,** 55

Natrium-caprylat, Natrium-crotonat, elektr. Leitfähigkeit d. Systeme, Bose u. Misra. **O. 137,** 37
Neopren-Latex, Andersen u. Arnold. **R. 137,** 60
Netzmittel, synthet. Polymere, Saito. **O. 137,** 93, 98
n-Heptan, Adsorption von, Young, Beebe u. Bienes. **R. 137,** 172
Nitella mucronata u. Nitella opaca, Umrath. **R. 137,** 64
Nylon, Herstellg. v. Fasern, Meacock. **T. 137,** 51
Nylon-Fasern, Temperaturabhängigkt. d. Spannung, Bryant. **R. 137,** 62

Oberflächenfilme hochpolymerer Substanzen, Müller. **O. 136,** 127
— von Proteinen, Glazer u. Dogan. **R. 137,** 178
Oberflächenspannung, Diffusion der Phenylessigsäure, Koller u. Washburn. **R. 137,** 170
Öl, Fette, Wachs und Seife, Godbole. **B. 137,** 169
Osmotische Dehydratation, über die Rolle —, Luyet u. Keane. **R. 137,** 63
Ovalbumin-Goldchlorwasserstoffsäure-Reaktion, Craig u. a. **R. 137,** 176

Papierchromatographie, Schwerdtfeger, **R. 137,** 183
— Bestimg. von Pflanzeninhaltsstoffen mit, Erbring u. Patt. **R. 137,** 183
Papierchromatographische Methode, Hellmann u. Karlson. **R. 137,** 171
— Vorgänge, Erbring u. Wulf. **O. 136,** 158
Papierelektrophoretische Trennung, Smolarek u. Dlugosch. **R. 137,** 183
Papierelektrophorese, Pucar. **R. 137,** 184
Peptide, Schramm u. Restle. **T. 137,** 164
Peptiden, Kettenlänge von, Schiedt u. Restle. **R. 137,** 183
Peptisation v. Mischgelen, Buzágh, A. u. E. Buzágh. **O. 137,** 2
Perlpolymerisation, Trommsdorf. **T. 137,** 165
Permeabilität, biol., Booij. **O. 136,** 16
Phasenmikroskop, Barrer. **R. 137,** 179
Physik d. Hochpolymeren, Stuart. **B. 137,** 52
Physikalische Chemie, thermodynamische Grundlagen, Schunck. **B. 137,** 55
Plastizität v. Wolle, Burley u. Speakman. **R. 137,** 62
Polarisationsopt. Untersuchg., Missmahl u. Hartwig. **R. 137,** 174
Polarisierbarkeit, elektrische, Umrath. **R. 137,** 64
Polyacrylnitrilgewebe, Stückfärberei u. Ausrüstg., Müller. **T. 137,** 49
Polyamid- u. Acetatseide, Naphtol-AS-Färbung, Löwenfeld. **T. 137,** 49
Polyamide, Hopff. **T. 137,** 165
— Weltzien u. Juilfs. **T. 137,** 168
— Wasserstoffbrücken, Brill. **T. 137,** 165
Polyamidschichten, monomolekulare —, Schuller. **O. 136,** 134
Polyaminotriazole, Fisher. **T. 137,** 51
Polyäthylen, Raine. **R. 137,** 60
Polyäthylen-Isolationshüllen, Kortsch. **O. 137,** 74

Polyäthylene, Kristallisations- und Orientierungserscheinungen, Natta u. Corradini. **T. 137,** 164
Polycaprolactamfolie, mehrfach umgereckt, Lenné. **O. 137,** 71
Polyelektrolyte, Lichtstreuung, Vies u. Eggenberger. **R. 137,** 174
Polyelektrolytlösungen, Schindewolf. **T. 137,** 167
Polyene, Adsorption polarisierter, Kraus. **T. 137,** 166
Polyester, lineare, Batzer. **T. 137,** 164
— Molekulargewichtsbestg. durch radioaktive Indizierung, Hoffmann u. Hoberg. **T. 137,** 166
Polyglycin u. Polyalanin, Polymerisation, Sluyterman u. Labruyére. **R. 137,** 171
Polyisobutylen-Struktur, Lenné. **O. 137,** 65
Polymere, Charlesby. **R. 137,** 61
— faserbildende, Morgan. **T. 137,** 51
Polymeren, Fasern aus synth., Hill. **B. 137,** 168
Polymerisationsreaktionen, Photosensibilisierung von, Chinmagandam u. Melville **R. 137,** 174
Polymethacrylester, Stirnemann. **T. 137,** 164
Polypeptidester, Sluyterman u. Veenendaal. **R. 137,** 171
Polytrifluorchlorädylen, Bier. **T. 137,** 165
Polyvinylchlorid, Geliervorgang, Hartmann u. Glander. **O. 137,** 79
Porzellan, Dietzel u. Padurow. **R. 137,** 181
Proteine, Moleküle mit, Klotz u. Ayers. **R. 137,** 179
— Struktur der, Wolstenholme. **B. 137,** 168
— Struktur gelöster, Lenormant. **R. 137,** 179
— Ultrarotspektren von, Klotz u. a. **R. 137,** 176
Proteingemische, Fraktionierung, Wieland u. a. **R. 137,** 178
Protoplasma, Saguchi. **R. 137,** 64
—, Rheo-Dichroismus, Pfeiffer. **O. 136,** 156
— von Nitella flexilis, Wirkung zentrifugaler Kräfte, Breckheimer-Beyrich. **R. 137,** 64

Quellungsverhalten von Holz, Ullrich. **R. 137,** 171
Quecksilberelektroden, Elektrokapilarität, Oel u. Strehlow. **T. 137,** 167
Quexsilber-Tropf-Elektrode, Gupta. **O. 137,** 86

Ramie, Vogel. **R. 137,** 175
Redox-Potential, Küpen-Kontinue-Färberei, Neufang. **T. 137,** 49
Redox-Potential-Messungen auf textilchem. Gebiet, Eisele. **T. 137,** 49
Rhythmische Kristallisationen, rhythm. chem. Reaktionen, Schaaffs. **O. 137,** 121
Rongalit, Beständigkeit, Janson. **T. 137,** 49
Rongalitätzen, Faserschädigung durch —, Rath. **T. 137,** 49
Röntgen- u. Ultrarotspektroskopie, Filme, vom Hove. **R. 137,** 174
Rubber Red Book. **B. 137,** 169
Ruß-Kautschuk-Mischungen, Kruse. **O. 136,** 152

Salvarsan-Lösungen, Stauff, Koch und Ühlein. **R. 137,** 180
Saran-Einzelfäden, Jack u. Horsley. **T. 137,** 52
Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren, Jenckel. **O. 136,** 142
Schrumpfung, radiale, Pentoney. **R. 137,** 174
Seide, molekulare u. übermolekulare, Kratky. **T. 137,** 49
Seifen, Heckmann. **O. 136,** 67
Serum- u. Plasma-Proteine, Gurd u. Murray. **R. 137,** 176
Silberbromid, Vouk, Kratohvil u. Težak. **R. 137,** 170
Silberphosphat-Sole, in statu nascendi, Matijević u. Težak. **O. 136,** 74
Silicone, Sauerstoff- u. Schallpolymerisation, Holzapfel. **R. 137,** 61
Silika-Gele, Beschaffenheit der Oberflächen, Sing u. Madeley. **R. 137,** 57
Spezifische Viskosität, Schurz. **O. 137,** 103
Spirogyra, Plasmapermeabilität, Lenk. **R. 137,** 63
Stäbchenmoleküle, Viskosität von, Kern. **T. 137,** 165
Stärke, Strukturelemente, Ulmann. **T. 137,** 50
— substituierte Sylyl-Derivate, Kerr u. Hobbs. **R. 137,** 58
— im Ultrarotspektrum, Samec. **T. 137,** 50
— Viskositätsanforderungen, Wegener. **T. 137,** 50
Stärken, zur Molekularstruktur d. kaltwasserlösl., Dux. **T. 137,** 50
Stöchiometrie, Nylen u. Wigren. **B. 137,** 56
Streifen-Papierchromatographie, Mathias. **R. 137,** 183
Struktur kolloider Lösung, Dervichian, Joly u. a. **O. 136,** 6
Styrol, Photopolymerisation, Ueberreiter u. Sorge. **R. 137,** 60
Svedbergsche Kolloid-Zerstäubungsmethode, Anwendg., Kautsky, H. u. H. Kautsky jun. **R. 137,** 57
Synthet. Fasern, Morton. **T. 137,** 52
— Sippel. **T. 137,** 51
Synthet. Kautschuke, Grenzen d. Verwendbarkt. v. Dichtungen, Carlotta u. Hobein. **R. 137,** 59

Tagungsbericht: 16. Hauptverslg. d. Koll. Ges. 19.—20. Sept. 1953, Erbring. **T. 136,** 1
— 6. Hauptverslg. d. Ver. d. Textilchem. 6.—8. Mai 1954, Schupp. **T. 137,** 48
— Synthetische Fasern, Sippel. **T. 137,** 51
— Stärketagung d. Arbeitsgem. Getreideforschg., 26.—28. April, Ulmann. **T. 137,** 50
— Kolloquium d. staatl. Forschungsinst. für makromol. Chemie in Freiburg/Br., 8.—10. 4. 1954, Jäckel. **T. 137,** 164
— 53. Hauptvers. d. Dtsch. Bunsengesellsch. f. Physikal. Chemie, Bayreuth 28.—29. 5. 1954, Stauff. **T. 137,** 166
Technische Literatur. **B. 137,** 169
Terylen, Kaltverstreckung, Marshall u. Thompson. **T. 137,** 51
Testosteron, Bischoff u. Stauffer. **R. 137,** 177
Textilfasern, Urquhart u. Howitt. **B. 137,** 54
— Filme und Folien, Pummerer. **B. 137,** 53
Textilien, Färbung u. Fertigstellg., Taylor u. Brow. **R. 137,** 62
Textilveredlung, synthet. Makromoleküle, Höchtlen. **T. 137,** 48

Thermoplastische Stoffe, Lesarve. **R. 137,** 61
Thymonukleinsäure, Signer. **T. 137,** 164
Titannitrid u. Titancarbid, röntgenographische Untersuchg., Münster u. Sagel. **R. 137,** 57
Titanverbindungen, Oberflächenschichten, Münster u. Ruppert. **R. 137,** 57
Tonminerale, Deuel. **R. 137,** 182

Ultrarotspektrum der Stärke, Samec. **T. 137,** 50
Ultraschallvernebelung, Pickroth und Spitzenberg. **R. 137,** 183
Ultrazentrifuge an Globulinen, Cann. **R. 137,** 178
Vakumdichte, Glas-Metall-Verschmelzung, Düsing. **R. 137,** 180

Veredlungsvorgänge in wäßrigen Flotten, Kling. **T. 137,** 49
Verdünnungsreihen, Messungen v. automatisch. kontinuierlich. —, Breitner. **O. 136,** 155
Verunreinigte Apparaturen, Reinigg., Nettleton, Davidson u. a. **R. 137,** 60
Viskoelastizität, Gross. **B. 137,** 53
Viskositätstemperatur-Verhalten, Quincke. **R. 137,** 180
Vitalfärbg. v. Allium cepa mit Coelestinblau, Drawert. **R. 137,** 63

Waschvermögen, Harris. **B. 137,** 55
Waschvorgang, Veredlungsvorgänge i. wäßr. Flotten, Kling. **T. 137,** 49
Wasseraufnahme, nichtosmotisch., Bogen. **R. 137,** 64
Wasserstoff, Adsorptionswärme, Schuit u. Boer. **R. 137,** 57
— Adsorptionswärme a. Platin, Sachtler. **R. 137,** 57
Wasserstoffbrücken bei textilchem. Vorgängen, Happe. **T. 137,** 49
Weizenkorn u. Mehl, Hess. **O. 136,** 84
Wickham, Sir Henry, Lane. **R. 137,** 56
Wolle, Earland u. Raven. **R. 137,** 175
— Plastizität, Burley u. Speakman. **R. 137,** 62

Zellulose, Hermans u. Ranby. **T. 137,** 165
— Wasserstoffbrückenbindg., Mann u. Marrinan. **T. 137,** 52
Zelluloseacetat, Urquhart. **T. 137,** 52
Zellulosearten, Molekulargewichtsverteilung bei, Schulz. **T. 137,** 165
Zelluseäther, Thoxotropie, Horovic. **R. 137,** 173
— Viskosität, Horovic u. Pavlovič. **R. 137,** 173
Zellulosechemie, Krässig. **T. 137,** 165
Zellulosefasern, McCheary. **R. 137,** 62
Zellulose-Ionenaustauscher, Chromatographie, Sober u. Peterson. **R. 137,** 171
Zeta-Potential, Ghosh. **R. 137,** 58
Zonenelektrophorese, Tiselius. **R. 137,** 179

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Bücher über Kolloidchemie

Advances in Colloid Science. Vol. 2 and 3. With 284 illustr. New York 1946—1950. Geb.	DM	78,60
Alexander, A. A., and P. Johnson, Colloid Science. 2 vols. With 340 fig. Lond. 1949. Geb.	DM	300,—
Buzagh, A. v., Kolloidik. M. 68 Abb. u. 18 Tab. Drsd. 1936. Olwd. Titelbl. gest.	*DM	14,—
Colloid Chemistry. Ed. by J. Alexander. Vol. 7. New York 1950.	DM	90,—
Colloid Science. Ed. by H. R. Druyt. Transl. by L. C. Jackson. 2 vols. With 670 illustr. and 80 tabl. Amsterdam 1949—1952. Geb.	DM	97,—
Fischer, E. K., Colloidal Dispersions. With illustr. New York 1950. Olwd.	DM	45,—
Frontiers in Colloid Chemistry. Ed. by R. E. Burk and O. Grummitt. With 54 illustr. and 9 tabl. New York 1950. 168 S. Geb.	DM	18,50
Handovsky, H., Fortschritte in der Kolloidchemie d. Eiweißkörper. Mit 6 Abb. und 6 Tab. Drsd. 1911.	*DM	3,—
Jirgensons, B., u. M. Straumanis, Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie. Mit 175 Abb. Berlin 1949. Olwd.	DM	21,60
Kohlschütter, V., Die Erscheinungsformen d. Materie. Leipzig 1917. Olwd.	*DM	5,—
Kolloid-Beihefte. Bd. 1—54 (soweit erschienen). Drsd. 1906—1944. Geb.	*DM	1600,—
Kolloid-Zeitschrift. Bd. 1—124 mit Generalreg. zu Bd. 1—50. Dresden 1906—1951. Geb.	*DM	4200,—
Liesegang, R. Ed., Kolloidlehre. Büd. 1951.	DM	7,50
— Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. Dresden. 1909. Kart. — Name auf Titelblatt.	*DM	4,—
Lottermoser, A., Über anorganische Kolloide. Stuttgart 1901.	*DM	4,—
Marshall, G. Edm., The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. With illustr. New York 1949. X, 195 S. Geb.	DM	26,80
Müller, A., Allgemeine Chemie der Kolloide. Mit 22 Abb. Leipzig 1907. Hlwd. — Titelbl. gest.	*DM	10,—
Müller, R., Über die Einwirkung elektrischer Wellen auf Kolloide. Heidelberg 1929. Diss. 44 S.	*DM	3,—
Ostwald, W., Grundriß der Kolloidchemie. 2. Auflage, 1. Hälfte (mehr nicht ersch.). Mit 60 Fig., 1 Portr. u. 62 Tab. Dresden 1911. Hlwd.	*DM	10,—
— Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie. Münster 1912. 23 Seiten.	*DM	3,—
Pöschl, V., Einführung in die Kolloidchemie. 5. Auflage. Mit 56 Abb. Dresden 1919.	*DM	4,—
Sauer, E., Kolloidchemisches Praktikum. 2. Auflage. Mit 51 Abb. Wiesbaden 1953. XIII, 122 Seiten. Olwd.	DM	9,80
Staudinger, H., Organ. Kolloidchemie. 3. Auflage. Mit 36 Abbildungen. Braunschweig 1950. Olwd.	DM	16,20
Zsigmondy, R., Kolloidchemie. Mit 37 Abb. Leipzig 1912. Olwd. — Titelblatt gest.	*DM	8,—
— Zur Erkenntnis der Kolloide. Mit 4 Tafeln und 6 Fig. Jena 1919.	*DM	4,—
— Über Kolloidchemie. Mit 2 farbigen Tafeln. Leipzig 1907.	*DM	3,—

Preise in DM-West. — Antiquarische Bücher sind mit * gekennzeichnet.

Weitere Angebote auf Wunsch.

Katalog 8 unserer umfangreichen Lagerbestände
kostenlos auf Verlangen.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTR.
Abteilung Sortiment und Antiquariat

Dieser Auflage ist ein Prospekt des Verlags Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße, beigefügt. Wir bitten unsere Leser um Beachtung

DEC - 8 1954

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen

von

Prof. Dr. phil. Dr. med. SIEGFRIED KOLLER, Mainz

3., ergänzte Auflage. VIII, 73 Seiten mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. 1953. Geb. DM 18,—

Angesichts der immer größer werdenden Bedeutung der statistischen Arbeits- und Forschungsmethoden auf allen Gebieten der Wissenschaft, Technik und Organisation und der andererseits oft bestehenden Unmöglichkeit längerer Formelberechnungen erfüllt das nunmehr in 3. Auflage vorliegende Werk alle Anforderungen, die an ein praktisches und modernes Hilfsmittel des Statistikers gestellt werden müssen. Dazu trägt besonders die Möglichkeit bei, statistische Zahlen nach dem Materialumfang durch rasches einfaches Ablesen an einer graphischen Tafel zu beurteilen.

Die Beurteilung statistischer Zahlen ist heute eine alltägliche Aufgabe nicht nur von Wissenschaftlern, sondern auch gerade von Männern des praktischen Lebens. So ist das vorliegende Buch für den reinen Statistiker ebenso unentbehrlich wie für den Mediziner, Biologen, Naturwissenschaftler, Mathematiker, Techniker, Ingenieur, Versicherungsbeamten, Wirtschaftler und Soziologen. Es sollte daher auch in keiner der einschlägigen Bibliotheken fehlen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien:

Staube, Gase, Dämpfe

Herausgegeben von Dr. JOHANNES LOSKANT, Frankfurt a. M.
Dr. EDWART MAGER, Freiburg i. Br.

(Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz, Band 2)

XII, 280 Seiten mit 62 Abbildungen. 1954. Kart. DM 25,—

Der vorliegende Band enthält alle auf der von der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz in Verbindung mit der Werksärztlichen Arbeitsgemeinschaft, der Arbeitsgemeinschaft der Sicherheitsingenieure, der Arbeitsgemeinschaft der Staatlichen Gewerbeärzte, der Bundesbahnärzte und des Vereins Deutscher Ingenieure veranstalteten Jahrestagung 1953 zu Bad Homburg v. d. H. gehaltenen medizinischen, naturwissenschaftlichen und technischen Referate und Diskussionen. Der Verhandlungsbericht stellt somit ein auf dem neuesten Stand von Forschung und Praxis aufbauendes Kompendium zum Problemkreis „Staube, Gase, Dämpfe" dar, das für Forschungsarbeit und Industrie in gleicher Weise unentbehrlich ist.

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt

Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39 a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 136 und 137 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

PERIODICAL